esp@cenet - Bibliographic data

1/1 ページ

Also published as:

CN1293784 (C)

EP0989778 (A1)

KR20060038372 (A)

KR20060038371 (A)

TW439389 (B)

more >>

爾

Substrate for patterning thin film and surface treatment thereof

Publication number: CN1258428 (A)
Publication date: 2000-06-28

Inventor(s): HIROSHI KI

HIROSHI KIGUCHI [JP]; ICHIO YUDASAKA [JP]; SYUNICHI SEKI [JP] SEIKO EPSON CORP LIPI

Applicant(s); Classification: - international:

- European:

G02B5/20; H01L27/32; H01L51/00; H01L51/40; H01L51/56; H05B33/10; H05B33/22; G02B5/20; H01L27/28; H01L51/00; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/10;

H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22; G02B5/20; G09F9/00; G09F9/30; H01L27/15; H01L29/78; H01L51/00; H05B33/10 H05B33/22; G02B5/20A; H01L27/32M2; H01L27/32M8;

H01L51/00A2B2B; H01L51/56; H05B33/10

Application number: CN19998000314 19990317
Priority number(s): JP19980067508 19980317; JP19990032123 19990210

, i

Abstract not available for CN 1258428 (A) Abstract of corresponding document: EP 0989778 (A1) Display devices such as EL elements or LED elements, or color filters, are provided, wherewith, when forming thin films such as organic semiconductor films or colored resins, there is remarkably little variation in film thickness from pixel to pixel. When fabricating thin film elements having banks of a prescribed height and a thin film layer formed by an lnk jet method in areas to be coated that are partitioned by those banks, if the width of the banks is made a (mu m), the height thereof is made c (mu m), the width of the areas to be coated is made b (mu m), and the diameter of the liquid droplets of the liquid material forming the thin film layer is made d (mu m), the banks are formed on the substrate so as to satisfy the conditions that a > d/4, d/2 < b < 5d, c > t0 (where t0 (mu m) is the film thickness of the thin film layer), and $c > 1/2 \times d/b$.; Furthermore, banks are formed of an organic material on a bank formation surface configured of an Inorganic material, plasma treatment is performed under conditions that the induction cas is fluorine-based and that fluorine is present excessively, and the areas enclosed by the banks subjected to surface treatment are filled with the liquid thin film material to form the thin film layer or layers. Also, immediately after performing an oxygen

gas plasma treatment on the substrate having the

J Halan

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99800314.X

[51]Int. Cl7

H05B 33/22

H05B 33/10 G02B 5/20

G09F 9/00 G09F 9/30 H01L 29/78 H01L 27/15

110112 2//1

H01L 51/00

[43]公开日 2000年6月28日

[11]公开号 CN 1258428A

[22]申请日 1999.3.17 [21]申请号 99800314.X [30]优先权

[32]1998.3.17 [33]JP [31]67508/1998 [32]1999.2.10 [33]JP [31]32123/1999

[86]国际申请 PCT/JP99/01327 1999.3.17 [87]国际公布 WO99/48339 日 1999.9.23

[85]进入国家阶段日期 1999.11.17

[71]申请人 精工受普生股份有限公司

地址 日本东京

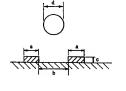
[72] 實明人 木口浩史 汤田坂一夫 关俊一 宫岛弘夫

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 代理人 余 朦

权利要求书 12 页 说明书 53 页 附图页数 24 页

[54]发明名称 薄膜构图的衬底及其表面处理 [57] 編纂

公开了诸如 EL 器件之类的其像素间薄膜厚度几乎 没有变化的显 示器件,以及一种滤色器。在构底上设置 的是由喷墨方法在要被涂敷 的并由堤所分隔的区域中形成的像章,其满足公式。≥d/4,d/2~b/5/d,c》6,和c >d/(2b)的关系。其中 a 为堤的宽度,c 为堤的高度,b 为要 發除敷的区域的宽度,而 d 为或形成薄膜层的液体材料的液清直径,t。是薄膜层的蕨厚皮。还不开一种移玻彩面的方法,包括在形成表面 D无机勒堤上形成有机材料的堤,并在过量氪的条件下进行等离子体 处理。还有一种方法,包括对具有由有机材料形成的堤的衬底进行。气等高子体处理,并进行含氧气体的等离子体处理。



 一种轉膜构图衬底,用于在形成有预定高度的堤和由所述堤 分隔成的要被涂敷的区域的表面上通过喷墨方法将薄膜形成为图形, 其特征在干。

5

10

15

20

30

- 2. 根据权利要求 1 所述的薄膜构图衬底, 其特征在于所述堤满足 a>d/4 的关系。
- 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的薄膜构图衬底,其特征在于所述 堤满足 c>t₀的关系,其中 t₀是薄膜层的膜厚度,以微米为单位。
- 4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的薄膜构图衬底, 其特征在于所述堤满足 c>d/(2b)的关系。
- 5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的薄膜构图衬底,其特征 在于所述堤的至少上表面是由有机物形成的。
- 6. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的薄膜构图衬底, 其特征 在于所述堤的上表面和侧面是由有机物形成的。
- 25 7. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的薄膜构图衬底,其特征 在于所述堤形成为两层,其下层为无机物而上层为有机物。
 - 8. 根据权利要求 7 的薄膜构图衬底,其特征在于所述堤形成为两层,其下层为无机物而上层为有机物,并且至少由所述无机物形成的侧面未由所述有机物覆盖。



- 9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的薄膜构图衬底,其特征 在干所述要被涂敷的区域是由无机物形成的。
- 5 10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的薄膜构图衬底,其特征 在干所述基的上部的上表面具有储藏液滴的结构的。

10

15

- 11. 根据权利要求 5 至 10 中任一项所述的薄膜构图衬底,其特征在于进行了表面处理以便形成所述堤的有机物表面的接触角为 50 度以上,与形成所述堤的无机物的接触角为 20 度至 50 度,与要用所述液体材料涂敷的所述区域表面的接触角为 30 度以下。
- 12. 根据权利要求 11 的薄膜构图衬底, 其特征在于所述表面改质是通过等离子体处理实现的。
- 13. 一种薄膜形成方法,用于通过喷墨方法采用如权利要求 1 至12之一所述的薄膜构图衬底形成薄膜构图。
 - 14. 一种由权利要求 13 所述的薄膜形成方法形成的薄膜元件。
- 15. 根据权利要求 14 的薄膜元件, 其特征在于所述薄膜元件是 有机 EL 元件, 其中具有从红、绿、蓝中选出的一种发光颜色的有机 薄膜被独立地构图。
- 25 16. 根据权利要求 14 的薄膜元件,其特征在于所述薄膜元件是 滤色器,其中具有只发出从红、绿、蓝中选出的一种颜色光的有机薄 膜被独立地构图。
- 17. 一种显示器件,其包括在权利要求 1 至 16 中任一项所述的 30 薄膜元件。

- 18. 一种电子显示单元,包括权利要求 17 中所述的显示器件和 用于所述显示器件的电路器件。
- 5 19. 一种薄膜构图衬底,用于在形成有预定高度的堤和由所述堤 分隔的要被涂敷的区域的表面上通过浸没方法或旋涂方法形成薄膜构 图,其特征在干:

至少所述堤的表面由所述有机物形成,并且至少要被涂敷的所述 区域由无机材料形成。

20. 一种薄膜构图衬底,用于在形成有预定高度的堤和由所述堤 分隔的要被涂敷的区域的表面上通过浸没方法或旋涂方法形成薄膜构 图,其特征在于:

所述堤的上表面和侧面是由有机物形成的,而所述被涂敷的区域 是由无机物形成的。

21. 一种薄膜构图衬底,用于在形成有预定高度的堤和由所述堤 分隔的要被涂敷的区域的表面上通过浸没方法或旋涂方法形成薄膜构 图,其特征在于:

所述堤形成为两层,其下层为无机物而上层为有机物,并且所述 要被涂敷的区域是由无机物形成的。

- 22. 根据权利要求 21 的薄膜构图衬底, 其特征在于至少所述堤的下层的侧面未由所述有机物覆盖。
- 23. 根据权利要求 19 至 22 作一项所述的薄膜构图衬底, 其特征 在于进行了表面处理以便形成所述堤的有机物表面的接触角为 50 度 以上, 与形成所述堤的无机物的接触角为 20 度至 50 度, 与要用所述 液体材料涂敷的所述区域表面的接触角为 30 度以下。

3

10

15

20

- 24. 根据权利要求 23 的薄膜构图衬底, 其特征在于所述表面改 质是通过等离子体处理实现的。
- 25. 一种薄膜形成方法,用于通过浸没方法或旋涂方法采用如权 利要求 19 至 24 之一所述的薄膜构图衬底形成薄膜构图。

5

10

15

20

- 26. 根据权利要求 25 的薄膜形成方法,其特征在于,用于所述 浸没方法或旋涂方法中的液体材料的表面张力为 30 达因/厘米或者更小。
- 27. 一种薄膜元件,由权利要求要求 25 或 26 所述的薄膜形成方法形成。
 - 28. 一种显示器件, 其中包括权利要求 27 所述的薄膜元件。
- 29. 一种电子显示单元,包括在权利要求 28 所述的显示器件以及用于所述显示器件的电子电路。
- 30. 一种使用液体薄膜材料填充由堤所围成的区域的薄膜形成方法,包括:
 - 堤形成工艺,用有机材料在由无机材料构成的堤形成表面上形成 所涂堤。
 - 表面处理工艺,在已经完成所述表面处理的情况下,使堤以及堤 形成表面在一定条件下接受表面处理,以使所述有机材料对于液体薄 膜材料的非亲合性程度比所述无机材料高;和
 - 薄膜层形成工艺,用液体薄膜材料在由经过上述表面处理的堤所 围成的区域内进行填充,并形成薄膜层。
- 31. 根据权利要求 30 的薄膜形成方法,其特征在于所述表面处理是减压条件下的等离子体处理,使用含氟或氟基化合物的气体作为

引导气体, 在减压氛围中进行等离子体扩散。

5

15

20

- 32. 根据权利要求 30 的薄膜形成方法,其特征在于所述表面处理是大气压条件下的等离子体处理,使用含氟或氟基化合物的气体作为引导气体,在大气压氛围中进行等离子体扩散。
- 33. 根据权利要求 31 或 32 的薄膜形成方法, 其特征在于所述一定条件是指所述氟基化合物的量大于氧气的量。
- 10 34. 根据权利要求 33 的薄膜形成方法,其特征在于所述一定条件是指所述氣基化合物的量设置为氣基化合物与氧气总量的 60%或60%以上。
 - 35. 根据权利要求 31 或 32 的薄膜形成方法,其特征在于,所述 含氟或氟基化合物的气体是例如 CF₄, SF₆或 CHF₃之类的卤素气体。
 - 36. 根据权利要求 30 的薄膜形成方法,其特征在于所述表面处理的条件设置为所述液体薄膜材料与所述堤形成表面的接触角变为 20 度以下。
 - 37. 根据权利要求 30 的薄膜形成方法, 其特征在于所述表面处理的条件设置为所述液体薄膜材料与所述提形成表面的接触角变为 50 度以上。
- 25 38. 根据权利要求 30 的薄膜形成方法,其特征在于,所述堤形成工艺将所述堤形成为两层,即一个上层和一个下层。
 - 39. 根据权利要求 38 的薄膜形成方法,其特征在于所述堤形成方法包括在所述堤形成表面上形成下层膜的下层膜形成工艺,和在所述下层膜上形成与堤形成区域一致的上层的上层形成工艺,以及一个

去除工艺, 其使用所述上层作为掩模通过腐蚀去除区域中没有设置上 层的下层膜。

- 40. 根据权利要求 38 的薄膜形成方法,其特征在于所述堤形成方法包括在所述堤形成表面上形成下层膜的下层膜形成工艺,曝光并显影所述下层膜上与所述下层堤形成区域相一致的区域的工艺,形成覆盖所述下层膜的上层膜的上层膜形成工艺,以及曝光并显影与所述上层堤形成区域相一致的所述上层膜区域的工艺。
- 41. 根据权利要求 38 的薄膜形成方法,其特征在于所述表面处理将所述下层堤对于所述液体薄膜材料的亲合性设置为等于或小于所述像素电极对于所述液体薄膜材料的亲合性,而等于或大于所述上层堤对于所述液体薄膜材料的亲合性。
- 42. 根据权利要求 38 的薄膜形成方法,其特征在于所述表面处理的条件设置为使所述上层堤的表面所对的与所述液体薄膜材料的接触角变为 50 度以上。
- 43. 根据权利要求 38 的薄膜形成方法,其特征在于所述表面处理的条件设置为使所述下层堤的表面所对的与所述液体薄膜材料的接触角为 20 度到 40 度之间。
- 44. 根据权利要求 30 至 43 之一的薄膜形成方法,其特征在于在由所述堤所围成的区域内设置有像素电极,而所述液体薄膜材料是用于形成薄膜发光元件的有机半导体材料。
- 45. 根据权利要求 44 的薄膜形成方法, 其特征在于所述像素电极是 ITO 电极膜。
 - 46. 根据权利要求 30 的薄膜形成方法, 其特征在于所述堤是由

5

10

15

20

绝缘有机材料诸如聚酰亚胺形成的。

47. 根据权利要求 38 的薄膜形成方法, 其特征在于所述下层堤 是氧化硅膜、氮化硅膜或者非晶态硅。

5

48. 一种显示器件,由根据权利要求 30 至 47 之一的薄膜形成方 法来制造。

10

49. 一种表面改质方法,利用液体薄膜材料填充由形成在衬底上的堤所围成的区域,包括:

第一工艺,在形成有所述堤的衬底上使用氧气进行等离子体处理:

第二工艺,在所述第一工艺之后,连续地进行含氟气体等离子处理。

15

50. 根据权利要求 49 的表面改质方法,其特征在于至少在所述 第一工艺或所述第二工艺中的等离子体处理是在大气压条件下的大气 压下等离子体处理。

20

51. 根据权利要求 49 的表面改质方法,其特征在于至少在所述 第一工艺或所述第二工艺中的等离子体处理是在减压条件下的减压等 离子体处理。

25

30

52. 一种表面改质方法,利用液体薄膜材料填充由形成在衬底上的堤所围成的区域,该方法包括:

在形成有所述堤的所述衬底上使用含氟的气体进行等离子体处 理。

53. 根据权利要求 52 的表面改质方法,其特征在于所述等离子 体处理是在减压条件下的减压等离子体处理。



- 55. 根据权利要求 49 至 53 之一的表面改质方法, 其特征在于在 形成于所述衬底上的所述堤中, 至少所述堤的上表面是由有机物组成 的。
- 56. 根据权利要求 49 至 53 之一的表面改质方法,其特征在于在 形成于所述衬底上的所述提中,至少所述堤的上表面和侧面是由有机 物组成的。
 - 57. 根据权利要求 49 至 53 之一的表面改质方法,其特征在于在 形成于所述衬底上的所述堤中,所述堤形成为两层,其下层为无机物 而上层为有机物。
- 58. 根据权利要求 49 至 53 之一的表面改质方法,其特征在于在 形成于所述衬底上的所述堤中,所述堤形成为两层,其下层为无机物 而上层为有机物,并且至少由所述无机物形成的侧面未由所述有机物 覆盖。
- 59. 根据权利要求 54 的表面改质方法, 其特征在于由所述无机物形成的衬底表面被制成具有液体杂合性。
- 25 60. 根据权利要求 55 至 58 之一的表面改质方法,其特征在于形成所述堤的有机物表面具有液体排斥性。
 - 61. 根据权利要求 55 至 58 之一的表面改质方法, 其特征在于形成所述堤的有机物表面经过聚四氟乙烯处理。

8

5

10

15



62. 根据权利要求 49 至 61 之一的表面改质方法, 其特征在于形成所述堤的有机物表面被制成具有液体排斥性而由所述无机物形成的 衬底表面被制成具有液体亲合性。

-5

- 63. 根据权利要求 59 的表面改质方法, 其特征在于所述液体薄膜材料对衬底表面的接触角为 30 度以下。
- 64. 根据权利要求 60 的表面改质方法, 其特征在于, 所述液体 薄膜材料对形成所述堤的有机物表面的接触角为 50 度以上。

10

65. 根据权利要求 62 的表面改质方法, 其特征在于所述液体薄膜材料对衬底表面的接触角为 30 度或更小, 而对形成所述堤的有机物表面的接触角为 50 度以上。

15

66. 根据权利要求 49 至 65 之一的表面改质方法, 其特征在于所 述液体薄膜材料对衬底表面的接触角为 30 度以下, 对于形成所述堤 的下层表面的接触角为 20 度至 50 度, 而对形成所述上层堤的有机物 表面的接触角为 50 度以上。

20

67. 一种薄膜形成方法,使用液体薄膜材料对由形成于衬底上的 堤所围成的区域进行填充,由此形成薄膜,所述薄膜形成方法包括如 下工艺:

紧接在上述表面改质之后,采用喷墨方法,在按照权利要求 49 至 66 之一所述进行表面改质的衬底上由所述堤所围成的区域内用所 述液体灌膜材料进行填充。

25

68. 一种薄膜形成方法,使用液体薄膜材料填充由形成于衬底上的提所围成的区域,并形成薄膜,该方法包括如下工艺:

30

紧接在上述表面改质之后,采用浸没或旋涂方法等,在按照权利 要求 49 至 66 之一所述进行表面改质的衬底上由所述堤所围成的区域

内用所述液体薄膜材料进行填充。

69. 一种显示器件, 其包括在权利要求 67 或 68 所述的薄膜形成 方法形成的薄膜。

5

70. 权利要求 69 所述的显示器件, 其特征在于所述显示器件是 波色器。

10

71. 权利要求 69 所述的显示器件, 其特征在于所述显示器件是 有机 EL 元件。

72. 一种制造显示器件的方法, 其中的薄膜由权利要求 67 或 68 所述的薄膜形成方法形成。

15

73. 权利要求 69 所述的显示器件的制造方法, 其特征在于所述 显示器件是滤色器。

74. 权利要求 69 所述的显示器件的制造方法, 其特征在于所述 显示器件是有机 EL 元件。

20

75. 根据权利要求 1 所述的构图衬底, 其特征在于由所述堤围成 的部分的水平形状为圆形或椭圆形。

76. 一种构图衬底, 具有衬底和在所述衬底上形成为规定图形的 堤, 其特征在于, 所述堤中的开口形成为环形。

25

77. 权利要求 76 所述的构图衬底, 其特征在于所述堤中的开口 形成为圆形或椭圆形。

30

78 一种 FL 元件, 具有衬底和在所述衬底上形成为规定图形的



堤,以及在所述堤围成的区域内的由发光材料形成的薄膜,其特征在于,所述堤中的开口形成为环形。

79. 权利要求 78 所述的 EL 元件, 其特征在于所述环形的形状为 圆形或椭圆形。

接PCT18条件设

堤,以及在所述堤围成的区域内的由发光材料形成的薄膜,其特征在 于,所述堤中的开口形成为环形。

79. 权利要求 78 所述的 EL 元件,其特征在于所述环形的形状为 圆形或椭圆形。

5

10

80. 一种表面改质方法,使用液体薄膜材料填充衬底上所述堤围成的区域,其特征在于:

在形成有所述堤的衬底的整个表面均匀地执行一系列的表面改质 处理;和

使所述堤的表面对所述液体薄膜材料的非亲合性提高,大于所述 堤之间表面对所述液体薄膜材料的非亲合性。

说明书

薄膜构图的衬底及其表面处理

本发明涉及适用于制造诸如 LED (发光二极管)或 EL (电致发光)器件的滤色器或显示元件的薄膜形成技术,这些器件使用有机半导体膜。

更具体地说,本发明涉及衬底、薄膜形成方法和薄膜元件,当在同一村底上形成具有不同性能的薄膜时利用该薄膜元件在衬底上形成图形。本发明还涉及形成要求微细图形的薄膜的方法,利用该方法不但容易使用喷墨(ink jet)方法形成薄膜层而且可以形成平坦的薄膜层。本发明还涉及用于进行极微细构图的表面改质方法、在形成薄膜时使用该表面改质方法的方法以及含有这种薄膜的显示元件及其制造方法,其中利用所述的表面改质方法,可使用喷墨法或旋涂法在形成于村底上的由堤(bank)围成的区域中散布液体薄膜材料。

近年来,通过在相同村底上涂敷有不同性能的薄膜来形成预定图 形并由此获得功能器件的技术正在得到发展。为此一个有前途方法是 在相同村底上用不同薄膜图形形成图形时使用喷墨法。可是,当使用 喷墨法时,在处理表面上出现一个问题,即在衬底上不同的薄膜材料 开始混合。更具体地说,所述技术采用喷墨法,在生产 EL 器件或其 它显示器件时涂敷有机半导体材料、或在生产滤色器时涂敷着色树脂 或其它薄膜材料,但是,当要形成薄膜图形而用喷墨法散布液体材料 时,液体材料会流入相邻的像素。这便产生了一个问题。

克服这种问题的通常做法是提供突出的分隔构件(称作"堤"或"竖板")来分隔出不同的薄膜区域,然后用构成不同薄膜的液体材料填充被这些分隔构件围成的区域。在上述显示元件例中,采用这样一种方法,即设置分隔构件来分隔出不同的像素区域,用构成像素的

1

5

10

15

20

材料填充被这些分隔构件围成的区域。

24

5

10

15

յմ 20

2.5

30

在近年来的功能器件特别是显示元件中,通常要求厚度,而不管 这会对分隔构件高度带来限制的事实,散布在被分隔构件围成的区域 中的液体材料的体积远大于在膜制造后所保留的体积。

为此,出现了在排放到被分隔构件围成的区域中的液滴尺寸与分隔构件表面和被围成的区域的表面面积之间的均衡性差的问题。下面 讲一步说明该问题。

在分隔构件对液体材料要使用的薄膜材料有液体亲合性或浸润性 的情况下,即使在有分隔构件时,因液体材料受分隔构件拖拉,在最 后的薄膜中也不能获得预定的膜厚。此外,如果使液体材料的体积更 大,那么液体材料会容易地流入相邻的区域中。

尽管如此,由分隔构件围成的区域的表面需要对液体材料有强液体亲合性或浸润性,以便液体材料均匀地浸润并散布布在这些表面上。如果不是这种情况,那么,液体材料将不浸润由分隔构件围成的区域并且不会散布在其上,特别是对于诸如 EL 器件之类的显示元件来说,在像素中将会出现颜色损失和颜色不匀。

为了解决象这样的这些问题,在日本专利申请未决公开 09-203803 中披露了一种技术,如公开的那样,例如,利用表面处理,使分隔构件的上部具有液体排斥性(liquid-repellant),而使其它部分有液体亲合性。

在所有的这些现有技术例中,在分隔构件的上表面上形成由有液体排斥性的材料构成的层(由氟化物构成的层)。在日本专利申请未决公开 09-203803 中,正如所公开的技术那样,将呈现非亲合性的层涂敷于分隔构件的上部上,用亲水基表面活性剂处理被分隔构件附成

的区域的表面。正如在日本专利申请未决公开 09-203803 所公开的技术那样,使被分隔构件围成的凹形部分再对紫外线的曝光,使该凹形部分具有亲合性。在"International Display Research Conference 1997 (1997 年度国际显示器研讨会)" (第 238-241 页)中陈述了其理论基础。

5

10

15

20

25

30

可是,即使在分隔构件的上表面中有水排斥性和在被分隔构件围成的区域中有液体亲合性,但在用例如喷墨法涂敷液体材料的情况下,如果排出的液滴的尺寸相对于上述分隔构件表面的表面面积或被分隔构件围成的区域的表面面积来说非常大或小,或者说如果在它们之间的平衡极差,那么,在涂敷的区域中不能精确地散布液体材料,这是已知的,从而不可能高精确地构图。当上述液滴的尺寸例如大于被分隔构件围成的区域尺寸,液滴横跨在分隔构件上,并且当分隔构件的上表面窄小时,液滴溢出进入与所涂敷区域相邻的区域中。

在这样的情况下,当液滴尺寸与被分隔构件围成的区域的表面面积之间有不适当的关系时,因早先所述的问题,发生这样的情况,即在被分隔构件围成的区域中液体薄膜材料混合在一起,并且在所形成的各个薄膜中膜厚度发生变化。

当在被分隔构件分隔的区域中散开薄膜材料时,还存在与分隔构件对液体薄膜材料的亲合性有关的问题。

根据分隔构件或被分隔构件围成的区域对液体薄膜材料的浸润性 (亲合性),所散布的液体薄膜材料有不同的状态。如早先所述,当 分隔构件的表面有与液体薄膜材料的亲合性(亲水性)时,所散布的 材料体积超过分隔构件的高度范围,即使有分隔构件,液体薄膜材料 将容易流入被分隔构件围成的相邻区域中。相反,当分隔构件的表面 有与液体薄膜材料的适当程度的非亲合性(有水排斥性)时,即使所 散布的材料体积超过分隔构件的高度范围,那么,因材料的表面张力, 液体薄膜材料将不会流入被分隔构件围成的相邻区域中。

还有更特殊的衬底表面改质方法,例如,在前述日本专利申请未 决公开 09-203803 和日本专利申请未决公开 09-230129,以及日本专利 申请未决公开 09-230127 中所述的那样。即,具体地说,包括用氟化 物处理堤表面的方法(如日本专利申请未决公开 09-203803 所述), 腐蚀处理的方法(如日本专利申请未决公开 09-230127 所述),和利 用能量照射的油墨亲合处理(如日本专利申请未决公开 09-230129 所 述)。

10

5

尽管如此,当利用氟化物使分隔构件表面有油墨排斥性时,或用 氟化物材料形成分隔构件时,特别是,在氟基材料与构成分隔构件的 下层或下衬底之间的粘接强度变差,这会在应用堤形成技术的方面产 生问题。即使用有油墨排斥性的氟化物材料等形成分隔构件特别是堤 本身,残余物也会留在通过光刻构图后的堤区域中,由此有削弱堤表 面的喷射液亲合性的危险。

20

15

并且,在上述现有技术中,需要进行呈现非亲合性的材料的涂敷、干燥和去除,以使分隔构件上部有非亲合性,于是处理步骤的数量不可避免地增加。此外,当进行紫外线照射时,对于许多材料来说有呈现亲合性的趋势。即使材料是一种表现为非亲合性的材料,但因紫外线照射仍有将显示轻微亲合性的趋势,由此产生非亲合性处理的负作用。如日本专利申请未决公开 09-230129 所述,特别是通过使前侧和后侧照射紫外线,提供控制亲合性程度的效果,但就控制非亲合性与亲合性之间的亲合性来说,没有教导应如何建立相对于液体薄膜材料的各种接触角度。

25

30

当分隔构件的液体排斥性强时,并且,分隔构件的侧壁排拒薄膜 材料的液体时,在成膜之后,被分隔构件围成的区域的中心部分的厚 度变厚而在其周边附近较薄。这导致显示元件中的像素颜色不规则。

特别是在 EL 器件中,容易出现短路,从而导致可靠性降低。

5

10

15

20

25

30

当对分隔构件的表面进行有液体排斥性的处理并使其侧表面具有 亲合性(液体亲合性)时,所提供的薄膜材料在成膜之后,在被分隔 构件围成的区域的周边附近的膜厚不会变薄。尽管如此,因大多数薄 膜材料的液体被拖拉到分隔构件的侧表面,不仅在薄膜的下裙边部分 即与衬底接触的部分中膜厚变得较大,而且也都难以对膜厚进行控 制。

改进有机衬底的表面能量(浸润性)的已知方法包括进行等离子体处理。这种表面改质方法的一个实例披露于日本专利申请未决公开63-308920/1988。在该文件所提出的表面改质方法中,用包含氟基气体和氧气的混合气体等离子体处理有机衬底表面,通过改变混合气体之间的混合比来控制有机衬底的表面能量。

包括紫外线照射或氧等离子体处理的方法,作为使诸如玻璃或铟 锡氧化物 (ITO) 之类的有机衬底表面有亲水性的工艺方法也是众所 周知的。

可是,并没有这样的报道,即在相同衬底上形成由有机或无机衬底构成的层图形情况下,利用等离子体处理或紫外线照射来简单并严格地控制衬底中各材料的浸润性的技术的报道。用该方法,即用混合气体等离子体处理有机衬底表面或由有机衬底形成的部件表面来赋予油墨排斥性的方法,会产生下列问题:例如不能有效地赋予油墨排斥性,或者表面的油墨排斥性是暂时的,或者必须采用热处理,从而油墨排斥性随时间而降低。

在利用能量辐射进行油墨亲合性处理时,有降低堤表面的油墨排 斥性的危险,并且,同时实现堤表面的油墨排斥性和堤表面的亲合性 是非常闲难的。 在前述构图中形成薄膜的方法中,其中在该构图中提供不同的薄膜材料,特别是这种形成薄膜的方法中,即其中液体薄膜材料散布在形成于衬底上的被分隔构件(堤)围成的区域中,严格控制堤中和凹陷的浸润性(油墨排斥性和油墨的亲合性)。如果堤不具有油墨排斥性,那么,不仅油墨残留物会留在堤上,而且,在由堤分隔的相邻凹陷区中散布不同液体薄膜材料的情况下,这些不同液体薄膜材料将溢出堤并混合在一起。当发生这种情形时,不可能形成具有预定特性的 菠菔。

10

5

在由堤分隔的相邻凹陷区中形成使用不同液体薄膜材料的薄膜的 实例包括彩色有机 EL 器件和用于液晶显示元件中的滤色器等。可是,在制造这些器件时,堤必须具有油墨排斥性并且由堤围成的区域即 ITO 或玻璃衬底的表面必须具有油墨亲合性。如果凹陷区没有油墨亲合性,那么,在像素内的浸润和扩散将会变差,从而引起颜色损失和膜厚度不规则。

20

15

并且,按上述方法,除油墨排拒处理外,在像紊区域即凹陷区中 还必须进行油墨亲合性处理。这些方法存在的困难是,难以控制供给 的油墨,并且工艺步骤数量变多。

25

本发明正是针对这些问题而提出的。本发明的主要目的是,当使 用不同特性的薄膜材料在衬底上形成薄膜图形时,防止液体薄膜材料 流过堤,从而形成平坦而厚度均匀的薄膜层而不会造成任何色彩的不 规则,并且保证了产品的高精度和方法较为简单,以及高产出率。同 时还可以实现非常好的和高度微细的图形。

本发明的第一个目的是提供一种薄膜元件, 诸如有机 EL 器件和 滤色器等, 当通过排放方法如喷墨法或吹泡法等形成有机半导体材料 或着色树脂等的薄膜时, 该薄膜元件被高精度地构图而不会发生薄膜

的混杂,并且薄膜的厚度几乎没有变化。本发明的另一个目的与第一个目的相同之处在于提供一种薄膜构图衬底,用于制造这些薄膜元件、含有这些薄膜元件的显示元件,以及能够得到这些薄膜元件的薄膜形成方法。

5

本发明的第二个目的是提供一种衬底薄膜元件和衬底薄膜形成方法,其中当分别通过旋涂或浸没方法形成用于半导体器件、电子器件等等的互连或其它导电薄膜,以及通过这些方法形成的薄膜元件、含有这些薄膜元件的显示元件、含有这些显示元件的电子设备时能够实现很微细的图形。

10

本发明的第三个目的是提供一种改进衬底表面的方法,在该衬底 上形成用于方便地和合适地控制可浸润度的堤,以及使用该表面改质 方法来形成薄膜的方法、包含有这些薄膜的显示元件和显示器件及其 制造方法。

15

本发明的第四个目的是提供一种薄膜形成方法,其中通过在某种 条件下控制等离子体处理工艺,在堤与堤形成表面之间的亲合性可以 得到确切地控制,同时堤自身则保持与堤形成表面之间的强键合力, 而不需要大量的工艺步骤来控制亲合性。这样就防止液体薄膜材料流 讨堤,从而提高了产量,并目隆低了成本。

20

本发明的第五个目的是提供一种显示器件,其中通过在某种条件 下控制等离子体工艺以确切地建立堤与堤形成表面之间的亲合性,从 而防止液体薄膜材料流过堤,所述显示器件具有均匀厚度的薄膜层。 这样就可以使图像显示不会有亮度或色彩的不规则性,并且增加了可 靠性。

25

通过为了实现上述第一个目的所进行的深入的研究发现,本发明 的第一个目的在使用先前描述过的排放方法形成薄膜时是可以实现

的。但在前述的排放方法中不仅调节上述液体材料的分隔构件对液体的排斥性以及由分隔构件所围住的区域对液体的亲合性,而且优化所排放的液体材料的液滴尺寸和分隔构件的表面面积、以及由那些分隔构件所围住的面积。

本发明人还发现,当通过旋涂或浸没方法形成薄膜时,再加上通过将该液体材料的表面张力调节至某个值来控制分隔构件对液体材料的可浸润度以及分隔构件所围住的面积,就可以实现本发明的上述第二个目的。根据这些发现,本发明是非常出色的。

具体地说,为了实现前述的第一个目的,本发明可以是一个薄膜构图的衬底,其包含由喷墨方法在规定高度的堤上形成并且在由这些堤所分隔成的被涂敷的区域内的薄膜层图形,或者是形成在该构图衬底上的显示元件,其特征在于,当堤的宽度设为 a 微米,其高度设为 c 微米,要被涂敷的区域的宽度为 b 微米,而液体材料或形成薄膜层的材料的液滴直径为 d 微米,则堤表现出如下的特性。

- (1)在衬底上形成堤并满足 d/2<b<5d 的关系。通过满足该特征范围,液体材料将不会漫过堤,从而防止了像素内色彩混合。此外,该特征通过下述特征中的至少一个得到增大。
- (2)a>d/4: 当 b 小时,如果 a>d/4,那么液体材料就会漫过堤,但 防止了在被涂敷区域内薄膜材料的混合。
 - (3)c>t₀(其中 t₀是薄膜层的膜厚度(以微米为单位))
 - (4)c>d/2b

5

10

15

20

25

30

在被涂敷区域为条状或矩形时,上述的参数 a 和 c 将是常数,但 当像素为圆形时,参数 a 就是像素间的最短距离,而参数 c 则为直径。

实现前述第二个目的的本发明是一种薄膜元件,其形成为具有高 出村底特定高度的堤,由这些堤分隔成的要被涂敷的区域,以及由浸 没或旋涂法在这些区域中形成的薄膜层,其特征在于,该薄膜层用经 受规定的表面处理(用于可浸润度控制)的衬底、并用具有表面张力在 30dvne/cm (达因/厘米) 以下的液体材料形成。

通过保持这些区域内的液体合成树脂材料的表面张力,就可以用 旋涂或浸没法形成宽度为几个毫微米或更小的构图的薄膜。

本发明提供了用于获得这些薄膜元件的薄膜形成方法、含有这些 薄膜元件作为显示元件的显示器件、以及含有这些显示器件的电子设 备。

10

15

5

下面说明的和由本发明人提出的用于实现前述第三及其后续各个目的的本发明所共有的思想是一种表面改质方法,用于使用一种薄膜形成材料填入在衬底上的由堤所围成的区域。第三及其后续各个目的进一步地由表面改质方法来实现,该方法具有用于使其上形成有堤的衬底的整个表面均匀地经过一系列的表面改质处理的工艺通过该一系列的处理使堤部分表面对薄膜形成材料的非亲合性提高至比堤之间部分的表面更高。该方法还包括通过采用该表面改质技术的薄膜形成技术、或是使用其的薄膜构图衬底、或是诸如 EL 器件这样的使用其的显示元件、或是使用这样的元件的显示设备。

20

而对于前述的现有技术的例子,在进行构图之前将光刻胶的整个表面进行防水处理以产生表面处理后的堤图形,或如本发明那样,在形成堤之后进行掩模的表面处理,然后进行构图,在形成有堤的衬底的几乎整个表面上普遍地进行一系列处理,其中表面处理可以一次全部执行,从而在等离子处理或其它表面处理过程中不涉及与表面处理不同的其它过程。这里所称的一系列的表面改质处理是指的下面将要说明的对衬底进行一次性整个地等离子体处理,在该衬底中在由无机物构成的堤表面上形成有机物构成的堤。

用于实现前述第三个方面的本发明是一种使用薄膜形成材料在衬

底上由堤所围成的区域内进行填充的方法。该方法包括:堤形成工艺,用有机材料在由无机材料构成的堤形成表面上形成堤;表面处理工艺,在已经完成规定的表面处理的情况下,使堤以及堤形成表面在一定条件下接受表面处理,以使堤对于液体薄膜材料的非亲合性程度比堤形成表面高。

本发明的另一个方面是一种使用薄膜形成材料在衬底上由堤所围成的区域内进行填充并形成一层或多层薄膜的方法。该方法包括:堤形成工艺,用有机材料在由无机材料构成的堤形成表面上形成堤;表面处理工艺,在已经完成规定的表面处理的情况下,使堤以及堤形成表面在一定条件下接受表面处理,以使堤对于液体薄膜材料的非亲合性程度比堤形成表面高;以及薄膜层形成工艺,用液体薄膜材料在由经过表面处理的堤所围成的区域内进行填充,并形成一层或多层薄膜。

这里堤的含义是指为了隔离显示器件(在该显示器件中使用了例如有机半导体材薄膜元件)中的像素而设置的分隔构件或是为了隔离滤色器等中像素区域的分隔构件。堤形成表面是指要形成堤的表面,其可以是显示器件等所用的驱动衬底,或是滤色器等等所用的透明衬底之类。

对于表面处理,则是减压或大气压条件下的等离子体处理,即使用例如含氟或氟基化合物的气体,在减压或大气压氛围中进行等离子体照射。而一定条件是指在含有氟的化合物和氧的气体中。在这些条件下,通过在无机材料表面上的等离子体排放,就产生了不反应的基,这些不反应的基被氧气所氧化,而产生诸如羰基或氢氧化物之类的极性基团。极性基团对于含有极性分子诸如水的液体具有亲合性,而对含有非极性分子的液体则具有非亲合性。另外对于有机材料表面来说,与上述反应并行地产生一个现象,即氟基化合物的类量多,并且料表面。具体地说,当氟基化合物的数量比氧化合物的数量多,并且

氟基化合物的量设置为氟基化合物与氧化合物总量的 60%以上时,在这种氟基化合物过量的气氛中氟基化合物混合的效果比氧气带来的氧化反应更为显著,而由于混合现象比氧化反应的影响更强,表面呈现非极性。因此,当在氟基化合物过量的条件下对有机材料进行等离子体处理时,将呈现出对含极性分子液体的非亲合性,而对含有极性分子的液体则具有亲合性。

5

10

15

20

25

30

用于含氟或氟基化合物的气体包括例如: CF₄, SF₆和 CHF₃等等。 当表面处理在这些条件下进行时,调整其表面亲合性以便与有机材料 与无机材料之间液体所对的接触角度有很大的差异。该表面处理条件 还设置成使液体薄膜材料的堤形成表面所对的接触角度变为 20 度以 下。该表面处理条件还设置成使液体薄膜材料的堤形成表面所对的接 触角度变为 50 度以上。当形成两层堤时,通过表面处理来设置液体 薄膜材料的下层的亲合性,使其等于或低于像素电极但等于或大于上 层堤的亲合性。例如,将表面处理条件设置为使上层堤的表面所对的 与液体薄膜材料的接触角为 50 度或更小。而表面处理条件被设置为 使下层堤所对的与液体薄膜材料的接触角在 20 度到 40 度的范围内。

在这里,表现出的是亲合性还是非亲合性取决于所采用的液体薄膜材料的特性。如果液体薄膜材料例如是亲水的,则具有极性基团的表面将表现出亲合性,而具有非极性基团的表面则表现出非亲合性。相反,如果液体薄膜材料例如是亲油的,则具有极性基团的表面将表现出非亲合性,而具有非极性基团的表面则表现出亲合性。所使用的薄膜材料将根据制造目的而广范围地变化。

优选地是使堤形成工艺形成两层堤,即上层堤和下层堤。在一个 具体的例子中,该堤形成工艺包含在堤形成村底上形成下层膜的下层 膜形成工艺,和在下层膜上形成与堤形成区域一致的上层的上层形成 工艺,以及一个去除工艺,其使用上层作为掩模通过腐蚀去除没有设 置上层的区域中的下层膜。 在另一个具体例子中,堤形成工艺包括在堤形成表面上形成下层 膜的下层膜形成工艺,曝光并显影下层膜上与下层堤形成区域相一致 的区域的工艺,形成覆盖下层膜的上层膜的上层膜形成工艺,以及曝 光并显影与上层堤形成区域相一致的上层膜区域的工艺。

5

10

15

20

25

30

在一个应用例子中,像素电极被设置在由堤所围成的区域中,而 液体薄膜材料是一种用于形成薄膜发光元件的有机半导体材料。这是 一种有机半导体显示器件。像素电极可以是例如 ITO 电极膜。具体地 说,希望堤由诸如聚酰亚胺之类的绝缘有机材料制成的。而且,在设 置了下层堤的情况下,可以使用氧化硅膜、氯化硅膜或是非晶态硅。

用于实现前述第四个目的的本发明是一种表面改质方法,使用液体薄膜材料填入由形成在衬底上的堤围成的区域。本发明提供的表面改质方法包括:第一工艺,在形成有堤的衬底上进行氧等离子体处理;第二工艺,连续地进行含氦气体等离子处理。

通过采用这种方法,玻璃、ITO 或其它无机衬底的表面可以表现 出对于上述液体薄膜材料的液体亲合性(亲合性)。

在第一工艺中进行的氧等离子体处理不仅在堤由有机物质在衬底 上形成的情况下将残留物灰化、而且还激活有机物质的表面。这对于 在紧随其后进行的含氟气体等离子处理中更为有效地进行排液处理是 有效的。

在上述第二工艺中,执行含氟气体等离子处理,有机物的表面被 氟化(聚四氟乙烯处理),就可以使有机物质具有半永久性的液体排 斥性。对于这种含氟气体等离子处理,衬底上的液体亲合性并未削弱, 并且通过简单的方法可以在衬底上有选择地形成表现出液体亲合性和 液体排斥性的表面。 而且,至少前述的第一和第二工艺的等离子处理中之一可以在大 气压下进行处理时采用大气压下等离子体。另外,至少前述的第一和 第二工艺的等离子处理中之一可以在减压下进行处理时采用减压等离 子体。

5

10

15

20

25

30

而且,如果衬底上的污染程度较低,就可允许只进行含氟气体等 离子处理。具体地说,利用减压等离子体,可以清洁衬底表面,而形 成堤的有机物质可被聚四氟乙烯处理。

前面提到的衬底可以由无机物构成。由这种无机物构成的衬底表面也可以制成为液体亲合性的。

可以用有机物在上述衬底上形成堤的至少上表面。另外,衬底上堤的上表面和侧表面可以用有机物形成。还可以在衬底上形成两层的堤,其中下层由无机物组成,而上层由有机物组成。另外,在衬底上形成的组可以形成为两层,其中下层由无机物组成,而上层由有机物组成,从而至少无机物形成的侧面未由有机物盖住。

形成堤的有机物表面还可以被制成为具有液体排斥性的(非亲合性),或者形成堤的有机物表面也可以是被聚四氯乙烯处理的。另外,形成堤的有机物表面可以被制成为具有液体排斥性的,而由前述的无机物材料之一形成的衬底表面可以被制成为具有液体亲合性的。

因为不需要对形成堤的有机材料使用已经有液体排斥性的材料, 因而可以拓宽材料的选择范围。

另外,可以容易地通过诸如处理时间、气体类型、气流量、等离子体强度以及从等离子体电极到衬底的距离等等来控制表面能量(液体亲合性,液体排斥性)。

由前述的液体薄膜材料所对着的与前述的衬底表面的接触角可以 形成为 30 度以下,而上述堤表面所对着的接触角可以形成为 50 度以 上。

5

10

当液体薄膜材料所对着的与衬底表面的接触角超过 30 度时,液体薄膜材料将不会浸润并扩散越过由堤所围住的衬底的整个表面,或者它将不均匀地变湿和扩散,从而形成薄膜厚度的不规则。另一方面,当液体薄膜材料所对着的与堤表面的接触角小于 50 度时,液体薄膜材料将粘着于堤的上部,或者被拉向堤侧并越过堤,从而流入相邻的衬底。换言之,在所要的位置处形成有效的液体薄膜材料图形将变得不可能。

15

而且,通过形成两层的堤,对于下层采用无机材料,并有效地控制使接触角为 20 至 50 度以内,就可以有效地解决薄膜不粘着或在堤的裙围(skirt)处变薄的问题。

20

因此,就可以采用喷墨方法或旋涂方法,利用前面所述的表面改质方法在由堤所围成的区域内实现高精度的液体薄膜材料构图。如果 采用受到前面所述的表面改质的衬底和基于喷墨方法的薄膜形成方法,就可以简单和低成本地制造非常微细的滤色器和全色 EL 器件。

25

用于实现前述第五个目的的本发明是一种形成薄膜的方法,其中 用液体薄膜材料填充形成在衬底上的由堤所围成的区域。本发明提供 的形成薄膜的方法包括如下工艺:紧接在上述表面改质之后,采用喷 墨方法,在按照前面所述进行表面改质的衬底上由堤所围成的区域内 用前述的液体薄膜材料进行填充。

30

而且,用于实现前述第五个目的的本发明是一种用液体薄膜材料 在衬底上形成的堤所围成的区域内进行填充形成薄膜的方法,所提供 的形成薄膜的方法包括如下工艺:紧接在上述表面改质之后,采用旋涂方法或浸没方法,在按照前面所述进行表面改质的衬底上由堤所围成的区域内用上述的液体薄膜材料进行填充。

5 而且,为实现前述第五个目的的本发明提供了一种显示器件,其 包括由上述的薄膜形成方法所形成的薄膜。这些显示器件可由滤色器 或有机 EL 元件等构成。

此外,为了实现前述第五个目的的本发明提供了一种制造显示器 件的方法,其中薄膜是通过前述的薄膜形成方法形成的。

10

15

20

25

30

图 1 是液滴和本发明的显示器件之间关系的简化示意图;

图 2A-2C 是本发明的显示器件中具有液滴储存槽的堤的示例形状的横截面图:

图 3 是与本发明显示器件相关的有源矩阵型显示器件一例整体布局的模型方框图;

图 4 是在图 3 中所示的有源矩阵型显示器件所包含的一个像素的 平面图:

图 5A-5C 分别是图 4 中 A-A 平面、B-B 平面和 C-C 平面的横截 面图:

图 6 是本发明所应用于的滤色器的一例的横截面图;

图 7A-7E 是对参考实施例进行评价的横截面图;

图 8A-8D 是根据本发明第四实施例的形成薄膜方法中制造工艺的横截面图:

图 9 是描述根据本发明表面处理理论在氧与氟基化合物的混合比和接触角度之间的关系的特性图;

图 10A-10F 是根据本发明第五实施例的形成薄膜方法中制造工艺的横截面图;

图 11A-11F 是根据本发明第六实施例的形成薄膜方法中制造工艺 的横截面图: 图 12A-12C 是根据本发明第六实施例的形成薄膜方法中制造工艺 的(后续的) 横截面图:

图 13 是是根据本发明第七实施例的有源矩阵型显示器件中所包含像素中摘取的一个像素的平面图:

图 14A-14C 分别是图 13 中的 A-A'平面、B-B'平面和 C-C'平面的横截面图:

图 15A-15C 分别是图 13 中的 A-A'平面、B-B'平面和 C-C'平面的横截面图,用于描述半导体层的形成工艺;

图 16A-16C 分别是图 13 中的 A-A'平面、B-B'平面和 C-C'平面的横截面图,用于描述下层侧绝缘层的形成工艺;

图 17A-17C 分别是图 13 中的 A-A'平面、B-B'平面和 C-C'平面 的横截面图、用于描述上层侧绝缘层的形成工艺:

图 18A-18C 分别是图 13 中的 A-A'平面、B-B'平面和 C-C'平面的横截面图,用于描述堤层的形成工艺;

图 19A-19C 分别是图 13 中的 A-A'平面、B-B'平面和 C-C'平面的横截面图,用于描述表面处理工艺;

图 20A-20C 分别是图 13 中的 A-A'平面、B-B'平面和 C-C'平面的横截面图,用于描述有机半导体膜的形成工艺;

图 21 是在本发明一个应用中的滤色器的横截面图;

图 22 是根据本发明第八实施例的等离子体处理中所引入的聚酰亚胺膜表面与 ITO 衬底表面接触角的示意图;

图 23A-23E 是根据本发明第九实施例的制造有机 EL 元件的方法 的工艺横截面图;

图 24A-24D 是根据本发明第十实施例的制造滤色器的方法的工 艺横截面图;

图 25A-25D 是根据本发明第十一实施例的形成由无机物和有机 物构成的两层堤的制造方法的工艺横截面图。

下面说明本发明的第一、第二和第三实施例及其变形例。

5

10

15

20

(1)第一实施例 (使用喷墨法)

在衬底上有预定高度的堤和用喷墨法形成于由这些堤分隔的衬底表面上的薄膜层的显示器件中,当堤的宽度为 $a(\mu m)$,高度为 $c(\mu m)$,由堤所分隔的将要涂敷的区域的宽度为 $b(\mu m)$,和形成薄膜层的液体材料的液滴直径为 $d(\mu m)$ 时,在衬底上形成这样的堤,其满足关系: a>d/4, d/2<b<5d, $c>t_0$ (其中 t_0 是薄膜层的膜厚,单位为 μm),和 c>1/2×d/b。

图 1 是说明用喷墨法形成本发明的显示器件时液滴与配置于衬底 上的提之间的关系的模式图。

(a) 堤结构

5

10

15

20

25

30

在用于本发明显示器件中的衬底上配置的堤(也称为竖板或分隔构件)称为分隔构件,例如用以在使用全色 EL 元件的显示器件中划分像素,或在滤色器中划分像素区域。如图 1 所示,当堤的宽度为 a (μm) 时,为了将液体材料均匀地涂敷于堤上而不溢出到相邻的像素区域中,相对于喷墨法中排出的液体的液滴直径 d (μm) ,必须有这样的关系。a>d/4,即大于液滴直径的四分之一。

在衬底上配置堤,使其高度为 c (μm)。为了实现本发明的目的,最好将 c (μm) 值设置为大于要形成的薄膜层的厚度 t_o (μm),从而,当被涂敷区域(下述)的宽度为 b (μm)时,c>1/(2×d/b) (μm),即该值大于液滴直径与被涂敷区域的宽度之比的一半。鉴于显示器件应该尽可能薄的事实,使 c 为 2 微米以下。

在本发明中,当用喷墨法进行涂敷时,为了避免当同时涂敷有机 半导体发光材料或诸如红、绿和蓝之类的三色颜料时因液体材料溢出 到相邻像素区域中而产生的混色,希望在堤表面中提供上述液滴的蓄 留器。并希望在堤的上表面中,例如最好在其中心部分按沟道形状配 置这些液滴蓄留器。图 2 示出该形状的实例。具体地说,图 2A-2C 是 具有上述液滴蓄留器的堤的剖面图,其中图 2A 中的蓄留器有 V 形剖面部分,图 2B 中的蓄留器有成直角的 U 形剖面部分,图 2C 中的蓄留器有成直角的 U 形剖面部分,图 2C 中的蓄密器有成圆角的 U 形或半圆形的剖面部分。

由于提供了象这样的液滴蓄留器,当用喷墨法进行涂敷时,即使 液体材料溢出作为目标的像素,它们也会被液滴蓄留器捕获,并且即 使液滴上浮在堤上,它们同样会被液滴蓄留器捕获。结果,可避免显 示元件的混色。

提是用作分隔件的部件。由对液体材料有排斥性的材料构成堤。 正如下面将要叙述的那样,通过等离子体处理(聚四氟乙烯-处理)可 使它们有液体排斥性。为此,使用诸如聚酰亚胺之类的绝缘有机材料, 该材料有与下衬底良好的粘接强度并易于进行光刻构图。在滤色器等 中,构图部件可附加屏蔽功能。为了按照屏蔽部件来形成,黑底(black matrix)材料可使用诸如铬之类的金属或氧化物。

用诸如平板印刷或印刷之类的任何方法都可形成堤。当采用例如平板法时,用上述的诸如旋涂、喷涂、滚涂、模片 (die) 涂敷等,在其上按与堤相同的高度涂敷有机材料,并在其上涂敷抗蚀剂层。利用与堤形状一致地涂敷的掩模,对该抗蚀剂进行曝光和显影,留下其形状与堤的形状一致的抗蚀剂。进行腐蚀,去除未被掩蔽的堤材料。还可以形成由无机衬底的下层和有机衬底的上层构成的两层或多层堤(轻板)。

(b) 衬底结构:

5

10

15

20

25

30

在衬底上形成堤。该衬底可以是在其上形成用于显示器件中的薄膜晶体管(TFT)的驱动衬底,或者是用于滤色器中的透明衬底。在每一种情况下,都希望由与堤有强粘接强度的材料形成其表面。特别是,为了在下述表面处理中产生适当的亲合性,希望用无机材料构成衬底表面,如果用于显示器件则希望是例如 ITO 等的透明电极,而如

果用干滤色器则希望是玻璃或石英等。

(c) 被涂敷区域和薄膜层的结构

本发明的显示器件,在被上述堤分隔的衬底表面上即在要涂敷的 区域中具有使用液体材料用喷墨法形成的薄膜层。在其上形成将要涂 敷的这些区域的衬底如上所述。在本发明中,如果形成薄膜层的液体 材料的喷射液滴的直径为 d (μm) ,那么,必须使将要涂敷的各区域 的宽度 b (μm) 在 d /2<b<5 d 的范围内。当 b 的值在 d/2 (μm) 以 下时,随之发生下列问题,例如液滴溢出该要被涂敷的区域或流过堤 进入相邻的像素区域中,或者,即使堤有液体排斥性,那么液滴仍会 浮在堤上。当 b 的值在 5 d (μm) 以上时,液滴扩散在将要涂敷的 区域上但膜厚度变薄,为了获得预定膜厚度,必须进行大量的重复涂 敷,这是不经济的。并且,在某些情况下,液滴不能均匀地浸润和扩散。

15

20

10

5

在本发明中,如上所述,如果要被涂敷的区域是上述尺寸,那么 对其形状就没有特别的限制。形状可以是任何形状,例如四边形(包 括矩形、正方形和菱形),多边形(五边形、六边形等),诸如圆之 类的环形(包括正圆和椭圆形),十字形,或其它类似的形状。尽管 如此,因为希望在用喷墨法的涂敷工艺中该形状容易被液滴浸润,因 而特别希望该形状具有边缘(例如在四边形中的顶点或角点),这些 边缘是弯曲的表面。通过确保这样的形状,当用液体材料填充要被涂 敷的区域时,可使这些边缘容易浸润。

25

液体材料被涂敷于要被涂敷的区域上,以形成薄膜层。一个应用实例是有机 EL 显示器件。其中薄膜层是像素电极,液体材料是用于形成薄膜发光元件的有机半导体材料。在这种情况下,像素电极是例如 ITO 电极膜。

(d) 表面处理

在本发明中,希望对要涂敷的区域和堤的衬底材料进行表面处理,以便堤表面对液体材料的非亲合性比要涂敷的区域高。最好是,通过这样的表面处理,用于堤表面的液体材料的接触角为 50 度以上,用于衬底材料的要被涂敷的区域的接触角为 20 度以下。通过确保这样的角度,液体材料将不会超过并溢出堤,即使排放的液体材料的体积相对于薄膜层的厚度来说较大,但填充物仅在上述要被涂敷的区域中。

对于上述表面处理来说,所用的导入气体是包含氟或氟基化合物的气体,在大气压等离子体处理或减压等离子体处理中,其中分别是在包含氟基化合物和氧气的常压气氛下或减压气氛下进行等离子体照射。包含氟或氟基化合物的气体实例包括 CF₄、SF₆和 CHF₃。

(e) 薄膜形成

5

10

15

20

25

30

在本发明中,用喷墨法在被上述堤分隔的要被涂敷的区域中涂敷 液体材料并形成薄膜层。通过使用喷墨法,可用任何质量的液体材料 填充要被涂敷的区域,并且用例如家用打印机之类的小装置便可均匀 地填充。在本发明中,使堤和被堤分隔的要被涂敷的区域的形状和尺 寸最佳,可获得这种薄膜层,在该薄膜层中不发生与相邻像紊的混色 并且像素之间的膜厚不改变。

在喷墨法中的排放量是这样的,以在因加速涂敷热处理而产生的体积倾斜的情况下,也能产生预定的厚度。根据情况,允许在干燥之后实施附加的显影处理,以获得预定厚度。从喷墨记录头排放的正常粘度为几个 cP。

在本发明中,相对于被排放的液滴的尺寸来规定堤的尺寸和要被涂敷的区域的宽度。因此,即使相对于薄膜层的厚度排放较大体积的液体材料,那么液体材料也不会超过和溢出堤,而填充要被涂敷的预定区域。在液体材料充填之后,在材料包含溶剂的情况下,通过进行

热处理和/或减压处理来去除溶剂成分,在其上液体材料的体积减小并在要被涂敷的区域中形成薄膜层。此时,已对要被涂敷的区域的表面即村底表面进行了表面处理并且其具有液体亲合性,如上所述,薄膜层由此将粘附良好。所用的液体材料可以是用于显示器件中的有机半导体材料或用于滤色器中的着色材料等。所用的有机半导体材料可以是发射例如洗自红、绿和蓝光中的光的有机发光材料。

所用的喷墨法可以是压电喷射工艺方法或通过加热感应产生泡沫 而完成排放的方法。可是,在压电喷射工艺方法中不会因加热而使液 体变劣,因而该方法更好。

(2)第二实施例(使用浸没(dipping)或旋涂法)

5

10

15

20

25

30

本发明人发现,在具有用浸没或旋涂法形成的薄膜层的显示器件中,其中在衬底上配置预定高度的堤和被这些堤隔成的要被涂敷的区域,根据需要进行表面处理,即使采用薄膜形成方法,其中该方法的特征在于可使用其表面张力为 30 dyne/cm 的液体材料形成薄膜层,也能够实现本发明的目的。特别是,对于上述显示器件,与使用喷墨法进行涂敷的情况不同,除堤和衬底的表面能量之外,通过控制液体材料的表面能量可实现上述目的,而不对无论是堤还是要被涂敷的区域的形状或尺寸提出限制。并且,由此可以比用喷墨法更微细地构图。特别是,通过控制表面能量在一定范围内,可有效地用于诸如金属布线等方面的微细构图中,并且可以按几μm 的宽度进行构图。对于在制造有机 EL 元件中使用的空穴注入层来说可使用 R、G 和 B 共用的材料。

其中用于衬底、堤和要被涂敷的区域的材料性能与使用上述喷墨 法进行涂敷时的材料性能相同。并且希望在堤表面和要被涂敷的区域 上进行与在喷墨法的情况下相同的表面处理。因此,希望作为堤和要 被涂敷的区域的衬底,每一个都对着与液体材料的 50 度以上或 30 度 以下的接触角。也可用通常用于各商业领域的方法完成浸没处理和旋 涂处理。

(3)第三实施例(显示器的具体实施例)

以下说明本发明电子装置的具体结构。

(结构)

图 3 是本实施例中有源矩阵型显示器件的全部各层的模式框图。 图 4 是图 3 中一个像素的平面图,图 5A-5C 分别是沿图 4 中 A-A 平 而、B-B 平面和 C-C 平面的剖面图。

10

本实施例的有源矩阵型显示器件包括在透明衬底 10 中心部分上的显示单元 11。在透明衬底 10 的周边部分中配置数据侧驱动电路 3 和扫描侧驱动电路 4。从数据侧驱动电路 3 开始向显示单元 11 进行数据线 SIG 的布线,从扫描侧驱动电路 4 开始进行扫描线 GATE 的布线。在这些驱动电路 3 和 4 中用 N型 TFT 和 P型 TFT 构成互补 TFT (未示出)。这些互补 TFT 构成移位寄存器电路、电平变换器(level shifter)电路和模拟开关电路等,这样构成,以便它们可放大从外部供给的数据信号和扫描信号的功率。

20

15

5

在显示单元 11 中,正如液晶有源矩阵型显示器件中的有源矩阵 衬底中,在透明衬底 10 上配置多个像素 7。从驱动电路 3 和 4 布线多条扫描线 GATE 和多条数据线 SIG,使它们相互交叉,形成对于各像素的包括数据线 SIG 和扫描线 GATE 的组。除按矩阵方式交叉的数据线 SIG 和扫描线 GATE 之外,还布线公共电源线 COM,使其在各像素附近通过。

25

在例如被堤层围成的直径为 50µm 的圆形凹陷中形成各像素 7。 分隔像素的堤层的宽度为 10µm, 高度为 2µm 并用上述材料构成。聚 对苯亚乙烯 (PPV) 前体溶液或其它有机半导体材料溶液被用作液体 材料 (其中用 DMF、丙三醇和二甘醇稀释 PPV 前体溶液成为油墨)。



用喷墨法将该液体材料排入被堤围成的要被涂敷的区域中,加热,形成有机半导体膜 43。空穴注入载体层可具有通过喷墨或旋涂诸如聚乙烯二氧噻吩 (dioxythiophene) 之类的导电材料形成的叠层结构。

各像素 7 包括导通控制电路 50 和薄膜发光元件 40。导通控制电路 50 包括第一 TFT 20、保持 (holding) 电容器 CAP 和第二 TFT 30。第一 TFT 20 有通过扫描线 GATE 供给其栅极的扫描信号。这样构成保持电容器 CAP,使其可保持从数据线 SIG 通过第一 TFT 20 供给的图象信号。第二 TFT 30 有供给其栅极的且由保持电容器保持的图象信号。第二 TFT 30 和薄膜发光元件 40 串联连接于公用电源线 COM与对置电极 OP之间。

用如图 4 和 5A-5C 所示小岛状半导体膜形成第一 TFT 20 和第二 TFT 30。第一 TFT 20 有构成为扫描线 GATE 一部分的栅极 21。在第一 TFT 20 中,数据线 SIG 通过第一层间绝缘膜 51 中的接触孔与一个源-漏区电连接,而另一源-漏区与漏电极 22 电连接。漏电极 22 通过第一层间绝缘膜 51 中的接触孔与第二 TFT 30 的栅极 31 电连接。在第二 TFT 30 中的源-漏区的一端通过第一层间绝缘膜 51 中的接触孔电连接到与数据线 SIG 同时形成的继电器电极 35 上。继电器电极 35 通过第二层间绝缘膜 52 中的接触孔与薄膜发光元件 40 中的透明电极 41电连接。例如 ITO 用作透明电极。

在第二 TFT 30 中的另一个源-漏区通过第一层间绝缘膜 51 中的接触孔与公共电源线 COM 电连接。公共电源线 COM 的延伸部分 39 与第二 TFT 30 的栅极 31 的延伸部分 36 相对地配置,在其间插入第一层间绝缘膜 51 作为介质膜,由此构成保持电容器 CAP。代替具有其中在公共电源线 COM 之间形成的上述结构,可在扫描线 GATE 和与其平行地形成的电容器线之间形成该电容器 CAP。另外,可使用第一 TFT 20 的漏区和第二 TFT 30 的栅极 31 构成保持电容器 CAP。

在各像素 7 中独立地形成被堤层围成的薄膜发光元件 40。在该薄膜发光元件 40 中,在像素电极 41 的上层侧,顺序地按叠层方式形成作为发光薄膜的有机半导体层 43 和形成对置电极 OP。因施加电场而发光的材料例如聚对苯亚乙烯(PPV)用于有机半导体膜 43。代替提供给各像素的有机半导体膜 43,可将其形成为横过多个像素 7 的条。对于对置电极 OP,可使用诸如含锂或钙的铝之类的金属膜那样的反射光的导电材料。在不包括整个显示单元 11 且至少形成引出端 12 的区域中形成对置电极 OP。

对于薄膜发光元件 40 来说,可采用其中设置空穴注入层以增强 发光效率(电子注入效率)的结构,如上所述,或其中设置电子注入 层以增强发光效率(电子注入效率)的结构,或者是其中空穴注入层 和电子注入层都被形成的结构。

(制造显示器件的方法)

5

10

15

20

25

30

下面说明具有上述结构的有源矩阵型显示器件的制造方法。

半导体层形成工序:首先,在透明衬底 10 上,按要求,形成由 其厚度约为 2000 至 5000 埃的氧化硅膜构成的下层保护膜。使用 TEOS (四乙氧基硅烷)或氧气作为原料气体,用等离子体 CVD 法形成该下层保护膜。然后,在该下层保护膜的表面上,形成由其厚度约为 300-700 埃的非晶态硅膜构成的半导体膜。也可用等离子体 CVD 法形成该半导体膜。接着,用激光退火对由非晶态硅膜构成的该半导体膜进行结晶处理,或一定的生长处理等,使该半导体膜结晶为多晶硅膜。然后,构图该半导体膜,构成岛状半导体层。然后使用 TEOS (四乙氧基硅烷)或氧气作为原材料,对该表面进行等离子体 CVD 处理,形成其厚度约为 600-1500 埃的由氧化硅或氮化硅层构成的栅绝缘膜 37。随后,在形成由诸如铝、钽、钼、钛或钨之类的金属膜构成的导电膜之后,进行构图,形成栅极 21 和 31 以及栅极 31 的延伸部分 36。在该工序中,还形成扫描线 GATE。

在该条件下,注入高浓度的磷离子,形成与栅极 21 和 31 自匹配的源-漏区。未导入杂质的那部分区域变为沟道区。然后,在形成第一层间绝缘膜 51 之后,形成接触孔,并形成数据线 SIG、漏电极 32、公用电源线 COM、公用电源线 COM 的延伸部分 39 和继电器电极 35。结果,形成第一TFT 20、第二 TFT 30 和保持电容器 CAP。

5

10

15

20

25

30

下面,形成第二层间绝缘膜 52 并在相应于继电器电极 35 的那部分中的层间绝缘膜中形成接触孔。接着,在第二层间绝缘膜 52 的整个表面上形成 ITO 膜之后,进行构图,形成像紊电极 42,对于各像素7来说,通过接触孔与在第二 TFT 30 中的源-漏区电连接。

绝缘膜形成工序: 然后,沿扫描线 GATE 和数据线 SIG 形成绝缘膜 62。由诸如上述的聚酰亚胺之类的有机绝缘材料构成绝缘膜 62。这样选择该绝缘膜 62 的宽度和厚度值,以便在如上所述用喷墨法在其上涂敷油墨材料时液滴的直径最佳。

表面处理工序:随后,使用氯基的气体进行等离子体处理,以影响像素电极 41 的表面对液体材料的亲合性(当液体材料含水时为亲水性),使其接触角被设置在例如 20 度以下,并且影响绝缘膜 62 对液体材料的非亲合性,使其接触角被设置在例如 50 度以上。

有机半导体(有机 BL 元件)膜形成工序:在上述表面处理之后,在被堤分隔成圆形的要被涂敷的区域中,用喷墨法形成相应于 R、G和 B 的有机半导体膜 43。即,从喷墨记录头对被堤层围成的要被涂敷的圆形区域排放作为构成有机半导体膜 43 的材料的液体材料。在特定实例中,对于红发光层的材料来说,使用由 PPV 前体做成的上述油墨并掺杂诸如若丹明或 beliren 之类的颜料,或者使作由 PPV 前体(MHE-PPV)做成的油墨。对于蓝发光层的材料来说,使用将多氟衍生物溶解于诸如二甲苯(xyline)之类的芳香族溶剂中而做成的油墨。其

液滴直径为 30μmφ。

由此,在 PPV 前体溶液 (用 DMF 稀释并做成油墨的 PPV 前体溶液)的情况下,在减压下去除溶剂,在 150°C 进行热处理以形成结合,并且将其固定到要被涂敷的区域上,形成有机半导体膜 43。其中,将堤层和要被涂敷的区域的尺寸和形状设定为这样的值,对于液体材料滴的 30μmφ的直径来说最佳的值,由此用堤层准确地限定涂有有机半导体膜 43 的区域,并使其不进入相邻的像素 7 中。此外,由于堤层有对液体材料的非亲合性而要被涂敷的区域有对液体材料的亲合性,因此液体材料不粘附于堤的侧壁。结果,在热处理之后以均匀厚度维持形成于各像素电极上的有机半导体膜 43 和像紊电极。

当有机半导体膜被形成为多层结构时,并且,当按叠层方式形成 发光层、空穴注入层和电子注入层时,对各层仅需要重复一次液体材料散开(使用喷墨法)和干燥操作。或者,当公用材料可用于空穴注入层和电子注入层中的 R、G 和 B 时,如果液体材料的表面张力调整为 30dyne/cn 以下,即使使用旋涂或浸没法,也可以仅在像素区域中形成图形。在特定实例中,用低表面张力的基于熔纤剂的溶剂、或诸如甲醇之类的有低表面张力的醇、或某些其它水溶性溶剂稀释将聚苯乙稀磺酸添加到用于有机 EL 元件中的空穴注入材料(例如聚乙烯二氧噻吩之类的聚噻吩衍生物)中的水分散体,以调整表面张力到 30dyne/cm 以下。

这样的旋涂液与经表面处理 (等离子体处理) 的堤成 60°C 以上的接触角,与 ITO 表面成 20°C 以上的接触角。

一旦形成有机半导体膜 43, 那么就大约在透明衬底 10 的整个表面上形成对置电极 OP, 完成有源矩阵型显示器件的制造。

按上述这样的制造方法,喷墨法可用来形成相应于上述区域中的

5

10

15

20

25

R、G和B的有机半导体膜43,由此可制造高成品率的全色有源矩阵型显示器件。此外,由于在各像素中可按均匀厚度形成有机半导体膜,因而亮度将不会不均匀。并且,由于有机半导体膜的厚度是均匀的,因而驱动电流将不会在薄膜发光元件40的某些部分中集中,由此可防止薄膜发光元件40的可靠性降低。

并且,还在数据侧驱动电路 3 和扫描侧驱动电路 4 中形成 TFT,但是通过在像素 7 中形成 TFT 的全部或部分工序来完成这些 TFT。由此,构成驱动电路的 TFT 形成于与像素 7 的 TFT 相同的层之间。并且第一 TFT 20 和第二 TFT 30 还可以都为 N 型、都为 P 型或一个为 N型而另一个为 P 型。可是,不管采用这些组合中的哪一种,都可用公知的方法形成 TFT。

(其它变形例)

5

10

15

20

25

30

本发明并不限于上述方案,在本发明的范围内可进行各种修改。

作为一实例,本发明可用于滤色器。图 6 是采用本发明的滤色器的一个实例的示意性剖面图。在这个实例中,由玻璃或石英构成的透明衬底 300 用作衬底,由树脂或其它黑底材料形成的分隔构件 301 用作提,着色树脂 302 用作液体材料。对于分隔构件 301 来说,使用黑色颜料或染料、或氧化铬或铬的金属膜可形成黑色矩阵。在形成分隔构件 301 之后,在透明衬底 300 上,使用喷墨法用着色树脂 302 填充被分隔构件 301 围成的要被涂敷的区域 303。还可以其它方式使用本发明,只要用任何液体可填充被隔壁状部件围成的凹陷部分,并且只要它包括此制造方法。

在特定实例中,堤的宽度 a 和要被涂敷的区域的宽度 b 如表 1 所示改变,如图 6 所示的显示器件被制造为具有 $2\mu m$ 的堤高度和在喷墨法中用其液滴直径 d 为 $30\mu m$ 的涂敷液体涂敷要被涂敷的区域。结果示于表 1 中,在下述另一条件下按下述评价标准进行评价。

堤材料:聚酰亚胺(可以是使用 SiO₂+聚酰亚胺的叠层堤结构) 衬底材料:ITO

与堤表面的接触角: 60度 (等离子体处理)

与要被涂敷区域的接触角: 10度(等离子体处理)

液体材料: 聚对苯亚乙烯前体溶液 (在主要包括 DMF 的溶液中溶解 PPV, 再添加少量的丙三醇和二甘醇制成的油墨)

评价标准

5

10

15

- ⑥:液滴完全容纳在凹陷部分中,在堤上不留下任何残留物(参见图7D),可同时进行R、G和B的排放。
- ○: 液滴容纳在凹陷部分中,但在堤上留下少量的残留物(参见图 7C)。
- Δ : 液滴浮在堤上(参见图 7B),不能同时进行 R、G 和 B 的排放。
- ※:液体材料流入相邻的凹陷部分中(参见图 7A);在整个凹陷部分上不能完全浸润(参见图 7E);即使浸润不扩散,但膜厚度仍薄,要求多次重复涂敷。

表 1

		a(微米)				
		5	10	20	30	
b 微米	0	×	×	Δ	Δ	
	1 5	×	0	o	0	
	0	. 0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	
	5	•	0	0	0	
	1 6	×	×	×	×	

按照第一、第二和第三实施例及其制造例中的详细说明,可以用 喷墨法,通过使堤和要被涂敷的区域的尺寸相对于液体材料中液滴直 径最佳,可获得其中在像素之间没有混色并且各像素之间的厚度变化 极小的显示器件。同时,还可由此同时进行 R、G和B的构图。

还可以用旋涂或浸没法,通过限定液体材料的表面张力,有效地 进行更微细的构图。

本发明还可有效地用于各种应用中,无论它们是否是显示器件,例如可用于在布线村底上形成 TFT 器件之类的电子器件,和有机 EL 器件,显示器件和滤色器中。

下面说明本发明的第四至第七实施例及其变形例。

(4)第四实施例

5

10

15

20

25

30

本发明的第四实施例涉及形成单一材料的堤时所用的薄膜形成方法。图 8A-8D 表示本实施例的制造工艺的剖面图。本实施例有在堤形成表面上按任何期望的形状设置的堤,可以用于各种应用中,其中用规定的液体填充被堤分隔的区域。例如,可在使用有机半导体膜,用有机半导体材料填充像素区域的显示器件情况下采用本实施例,可在用着色树脂填充像素区域的滤色器情况下采用本实施例。

堤形成工艺(图 8A): 堤形成工艺是在堤形成表面上形成堤的 工艺。堤形成表面可以是在其上形成显示器件用的薄膜晶体管(TFT) 的驱动衬底,或是滤色器中用的透明衬底。只要目的在于用液体填充 由构成分隔构件的堤围成的区域,就不限定堤形成表面的结构。尽管 如此,依然期望材料形成的表面与堤具有高键合强度。为了在后续的 表面处理中获得适当的亲合性,最好是该表面由无机材料构成。对于 透明电极来说,该表面可以由 ITO 构成,而对于滤色器来说,可以由 玻璃或晶体构成。

堤是起分隔构件功能的部件。因此,堤最好由聚酰亚胺或其它绝缘有机材料构成。该材料可以具有绝缘特性或半导体特性或导体特性。为了在后续的表面处理中获得适当的非亲合性,最好是由有机材料构成堤。在滤色器中,该分隔构件还可以具有屏蔽功能。为了形成屏蔽部件,采用铬或其它金属或氧化物作为黑底材料。可以选择任何方法形成堤,例如光刻和印刷方法。当采用光刻方法时,按照规定的方法,例如旋涂、滚涂、模涂或浸没涂敷等,涂敷有机材料至与堤高度一致,并在其上涂敷抗蚀剂层。利用与堤形状一致地涂敷的掩模对抗蚀剂进行曝光和显影,去除抗蚀剂,与堤一致地保留抗蚀剂的形状。最后进行腐蚀,以去除未被掩模的上层堤材料。当使用印刷方法时,可按任何方法,例如凹版印刷、平版印刷或凸版印刷将有机材料直接涂敷成堤形状。由于表面张力,当用液体薄膜材料填充由堤围成的凹陷 101 时,按液体薄膜材料不溢出到相邻凹陷的高度形成堤 110。例如,在热处理后,如果按 0.05μm 至 0.2μm 的厚度形成薄膜层,那么按 1μm 至 2μm 左右的高度形成堤 110。

表面处理工艺(图 8B):利用本发明的等离子体处理,将含有 氟的气体用作导入气体。这可以是在减压环境下导入的减压等离子体处理,或在常压环境下导入的常压等离子体处理。最好在反应气体中 有确定量的氧。例如 CF₄、SF₆或 CHF₃的卤素气体被用作为氟基化合物。

无论表面被例如液体薄膜材料的任何液体迅速浸润或局部未浸润,就是说,无论表面具有亲合性或非亲合性,通过测量都可以发现材料表面和液体之间对着的接触角。在图 9 中,表示在有机材料和无机材料经受等离子体处理的情况下,按照氟基化合物和氧之间的混合比例如何改变接触角的测量曲线图。对于这些测量来说,对其整个表面上形成有聚酰亚胺、ITO或 SiO₂的衬底表面进行上述等离子体处理,

并测量与下述油墨的接触角。

5

10

15

20

25

30

对于在其上形成聚酰亚胺膜的衬底来说,使用 PPV 前体油墨(其中用其主成分为 DMF 且添加丙三醇和二甘醇的混合溶剂稀释 PPV 前体溶液)。

对于在其上形成 ITO 或 SiO₂ 的衬底来说,通过将甲醇、甘油和 乙氧基乙醇添加在空穴注入材料的水分散体(在聚苯乙烯磺酸中添加 聚乙烯二氧噻吩)中,制成所用的油墨。

接触角是与油墨等的接触角,该油墨是具有亲合性的液体。这里,CF₄被用作氟基化合物,聚酰亚胺被用作有机材料,而 SiO₂和 ITO (铟锡氧化物)被用作无机材料。如图 9 所示,在富氧环境下,在有机材料和无机材料显示的接触角方面没有大的差别。但是,当使氟基化合物的量过多时,有机材料的接触角变大(显示非亲合性)。相反,在无机材料的接触角方面变化很小。当在反应气体中包含氧时,由于氧的氧化反应,所以在无机材料和有机材料两者中产生极化基团。但是,当氟基化合物的量过多时,该氟基化合物将渗入有机材料,因此,可以认为极化基团的作用被极大地减小。因此,通过在使氟基化合物超过氧的控制条件下进行等离子体处理,可以分别对有机材料和无机材料两者提供图 9 所示的期望的接触角(亲合性)。为了使两者之间的接触角差别最小,最好是使用图 9 所示的最佳混合比例(CF₄/(CF₄+O₂)=75%)或在常压下导入 CF₂和 He 的混合气体。

根据上述事实,引入减压等离子体处理或常压等离子体处理,以便氟基化合物构成导入气体,并按确定比例在其中混入氧。例如,如图 8B 所示,利用容性耦合的等离子体处理,使上述气体流入反应室,将有堤形成表面 100 的衬底装在一个电极上,并将电场施加在另一电极至电源 200 之间。再有,如果条件是选择堤 110 的接触角,以致在末端边缘上的接触角变得不大,那么在堤 110 的侧壁上没有排斥末端

边缘的情况下,可以按大致均匀的膜厚度形成薄膜层 204。调整排放的液体薄膜材料 203 的量,使形成后薄膜层 204 的厚度达到 0.1μm 至 2μm 左右。

使用的喷墨工艺可以是压电喷墨工艺或通过加热产生的泡沫实现 排放的工艺。压电喷墨工艺包括在压力室中具有喷嘴和压力元件的结构。当电压施加在压力室中带有液体负载的压电元件上时,压力室发 生体积变化,液滴从喷嘴排出。在用泡沫方法产生排放的工艺情况下, 加热元件被设置在与喷嘴连接的压力室中。进一步地,使加热元件发 热,从而使喷嘴附近的液体蒸发,因此产生泡沫,通过其体积膨胀, 将液体排出。由于在压电喷墨工艺中没有因加热导致的液体变劣,所 以比较好。

如上所述,当采用本实施例时,在将氧混入氟基化合物中的条件下进行等离子体处理。因此,可以在一个快速操作中进行表面处理,使是表面中的液体薄膜材料的非亲合性和堤形成表面中的亲合性起作用。此外,可以迅速设定接触角,以便具备如图 9 所示特性的亲合性程度。就是说,在不超过普通亲合性控制所需的多个工艺情况下,可以确切地控制堤和堤形成表面两者的亲合性,同时维持堤自身和堤形成表面的高键合强度。因此,可以防止液体薄膜材料溢出堤,可以提高生产率,可以降低制造成本。

(5)第五实施例

5

10

15

20

25

30

本发明第五实施例涉及按双层结构形成堤时所用的薄膜形成方法。本实施例的特征在于,由无机材料形成下层,由有机材料形成上层。

图 10A-10F 表示本实施例的制造工艺剖面图。如第四实施例那样,本实施例可用于各种应用中,其中将堤在堤形成表面上设置成任何期望的形状,用规定的液体填充被堤分隔的区域。例如,可以在使

用有机半导体膜并用有机半导体材料填充像素区域的显示器件中采用 本实施例,也可以在用着色树脂填充像素区域的滤色器中采用本实施 例。

5

10

15

20

25

30

下层膜形成工艺(图 10A):下层膜形成工艺是在堤形成表面 100 上形成下层膜 120 的工艺。堤形成表面与上述第四实施例相同。为了 在随后的表面处理中获得良好的非亲合性,期望下层膜的材料由无机 材料构成。还期望该材料与堤形成表面 100 具有高键合强度。在堤形 成表面由 ITO 等构成的情况下,例如,可以使用普通氧化硅(SiO₂)、 氯化硅膜或非晶态硅。当使用这类材料时,通过等离子体处理,可获 得在凹陷 101 的底部表面的亲合性和上层堤表面 121 的亲合性之间的 亲合性。在使液体薄膜材料散开并准确地粘附在凹陷 101 底部表面上 的应用中, 该亲合性是有效的。用规定的方法, 例如旋涂、喷涂、滚 涂、模涂或浸没涂敷等涂敷无机材料形成下层膜,并调整到期望的高 度。下层膜 120 的高度最好大致与薄膜层 204 的高度相同。由于下层 膜 120 与液体薄膜材料 203 具有一定的亲合性, 所以当对液体薄膜材 料 203 进行热处理时,液体薄膜材料 203 和下层膜 120 的内壁表面将 粘合在一起。这是因为如果使液体薄膜材料 203 的厚度和下层膜 120 的高度大致相等,那么可以消除因液体薄膜材料 203 粘合在下层膜 120 的内壁表面上造成的薄膜层 204 表面的变形。

上层形成工艺(图 10B): 上层形成工艺是在下层膜 120 上形成上层堤 121 的工艺。上述第四实施例所列的有机材料被用用上层堤 121 的材料。也可以使该材料具有作为屏蔽材料的双重作用。在要形成堤的区域中有选择地形成上层堤 121。可以选择任何工艺来形成上层堤,例如印刷工艺或光刻工艺等。当使用印刷方法时,按任何方法,例如凹版印刷、平版印刷或凸版印刷将有机材料直接涂敷成堤形状。当采用光刻方法时,用规定的方法,例如旋涂、滚涂、模涂或浸没涂敷等,与上层堤 121 的高度一致地涂敷有机材料,并在其上涂敷抗蚀剂层。利用与堤形状一致地涂敷的掩模曝光和显影抗蚀剂,保留与堤一致形

状的抗蚀剂。最后进行腐蚀,去除未被掩模的上层堤材料。由于表面张力,当用液体薄膜材料填充由堤围成的凹陷 101 时,按使液体薄膜材料不能溢出到相邻凹陷的高度形成堤 110。例如,在热处理后,如果按 0.05μm 至 0.2μm 的厚度形成薄膜层,那么按 1μm 至 2μm 左右的高度形成下层膜 120 和上层堤 121 的匹配高度。

去除工艺(图 10C): 去除工艺是利用上层堤 121 作为掩模腐蚀下层膜的工艺。上层堤 121 为有机材料,并可以作为抗蚀剂。因此,通过选择腐蚀材料,可以有选择地仅腐蚀下层膜 120。例如,按大于要求的厚度预先形成上层堤 121,干式腐蚀整个下层膜,或当下层膜120 由 SiO₂ 构成时,利用氢氟酸作为腐蚀剂进行湿式腐蚀。在该工艺中,除了被上层堤 121 掩模的堤形成区域外,去除下层膜 120 中的其余部分。

表面处理工艺(图 10D):表面处理工艺是在确定条件下进行等离子体处理以调整堤形成表面 100、下层膜 120 和上层堤 121 对液体薄膜材料的亲合性的工艺。在与上述第一实施例相同的条件和使用相同的气体的情况下,进行本发明的等离子体处理。具体地说,如果 ITO和 SiO₂ 被分别选择为堤形成表面 100 和下层膜 120,那么通过该表面处理可以进行良好的亲合性设定。就是说,如图 9 所示,由于 ITO和 SiO₂ 都为无机材料,所以氟基化合物和氧之间的混合率产生的变化特征是相同的,但 SiO₂ 具有更高的亲合性趋势。由于此原因,可以进行表面处理,以致堤形成表面 100、下层膜(下层堤)120 和上层堤 121的亲和度的顺序变为"堤形成表面≥下层堤表面>上层堤表面"。

薄膜形成工艺(图 10E、10F): 薄膜形成工艺是通过用液体薄膜材料 203 填充由下层堤 120 和上层堤 121 围成的凹陷 101 形成薄膜层的工艺。该工艺的细节与上述第四实施例相同。在填充液体薄膜材料后,溶剂成分在热处理中被蒸发,于是形成薄膜层 204。

如图 10E 所示, 从喷墨记录头 202 将液体薄膜材料 203 排入凹陷 101 中。将排放量调整到其体积因热处理减小后可获得期望厚度的量。 如上所述,最好使该厚度大致与下层堤 120 的厚度相同。即使按与薄 膜层 204 的厚度相比大的体积排放液体薄膜材料 203 时,如图 10E 所 示, 上层堤 121 的表面张力起作用, 以致液体薄膜材料 203 在填充时 向上堆积, 在不超过堤的情况下达到 S3 位置。一旦液体薄膜材料被 填充, 就进行热处理, 以便蒸发溶剂成分。通过溶剂成分的这种蒸发, 如图 10F 所示, 液体薄膜材料 203 的体积减小, 因此, 在凹陷 101 的 底部表面上按其厚度 S4 形成薄膜层 204, 该厚度与下层堤 120 的厚度 为相同的数量级。此时,由于堤形成表面 100 的凹陷 101 的底部已经 被表面处理而具有亲合性, 所以薄膜层 204 具有良好的浸润性。此外, 下层堤 120 的接触角小于上层堤 121 的接触角,因此,在适当的亲合 性情况下与液体薄膜材料 203 粘合。由于此原因,液体薄膜材料 203 不被下层堤 120 的侧壁排斥。此外,下层堤 120 和薄膜层 204 有差不 名相同的厚度, 因此, 液体薄膜材料 203 不脱离下层堤 120 的侧壁。 由干该原因、按大致均匀的薄膜厚度形成薄膜层 204。调整排放的液 左右。

如上所述,采用本实施例,通过在将氧混入氟基化合物中的条件下进行等离子体处理,可以设定由无机材料和有机材料叠层的堤中的上层堤、下层堤和堤形成表面的亲合性,并依次使其升高。就是说,通过简单的等离子体处理可以一次结束表面处理,同时在没有一般亲合性控制所需要的多个处理步骤的情况下,维持堤本身和堤形成表面之间的高键合强度。因此,可以防止液体薄膜材料从堤内溢出,可以堤高生产率,从而降低制造成本。实际上,可以有利地获得均匀薄膜层。

(6)第六实施例

5

10

15

20

25

30

按与上述第五实施例不同的方法,本发明的第六实施例形成双层

结构的堤。

图 11A-11F 和图 12A-12C 表示本实施例的制造工艺剖面图。如 第四实施例那样,本实施例可以用于各种应用中,其中将堤在堤形成 表面上设置成任何期望的形状,用规定的流体填充被堤划分的区域。 例如,在使用有机半导体膜,用有机半导体材料填充像素区域的显示 器件中可以采用本实施例,在滤色器中用着色树脂填充像素区域的情况下可以采用本实施例。堤形成表面的材料和厚度、下层膜和上层堤 与上述第四和第五实施例相同,所以这里不再说明。

10

5

下层膜形成工序(图 11A):下层膜形成工序是在堤形成表面 100 上形成下层膜 130 的工序。按照与上述第五实施例相同的方法形成下 层膜 130。

15

20

曝光工序(图 11B):该曝光工序是曝光与堤形状匹配的下层膜 130 的工序。将与堤形状匹配的掩模 132 展开在下层膜 130 上。在下层膜 130 为通过施加能量而固化的材料的情况下,制作掩模,以便光传到堤形成区域,但使光不传到要被去除的区域。在下层膜 130 为降解(degraded)材料以便施加能量将其去除的情况下,制作掩模,以便中断到达堤形成区域的光但使光传到要被去除的区域。可以单独地腐蚀下层和上层,因此可以使下层中的堤形状和上层中的堤形状不同。通过适当地选择下层堤的形状,可以适当地设置薄膜层。可以采用众所周知的方法进行曝光,例如采用激光束或其它能量源。

25

腐蚀工序(图 11C):该腐蚀工序是去除下层膜 130 以便除掉因 曝光变硬的区域的工序。在进行曝光后,利用溶剂去除下层膜 130 中 要被去除的掩模和区域。当对下层膜 130 使用 SiO₂或聚硅氮烷时,利用氢氟酸作为腐蚀剂完成腐蚀。也可以采用干腐蚀。

30

上层膜形成工序(图 11D): 上层膜形成工序是形成上层膜 130

以便覆盖下层堤 130 的工序。按与上述下层膜 130 相同的工序形成上 层膜 131。

曝光工序(图 11E):该曝光工序是按照上层堤的形状曝光上层膜 131 的工序。掩模 134 被展开在上层膜 131 上,以便与上层堤的形状匹配。在上层膜 131 为因施加能量而变硬的材料的情况下,制作掩模,以便光传到堤形成区域但不能传到要去除的区域。在上层膜 131 为降解材料以便通过施加能量可将其去除的情况下,制作掩模,以便光不能传到堤形成区域但可传到要被去除的区域。在本实施例中,如上所述,可以使上层堤 131 的形状不同于下层的形状。可以采用已知的方法进行曝光,例如采用激光束或其它能量源。

5

10

15

20

25

30

腐蚀工序(图 11F),该腐蚀工序是去除上层膜 131 以便除掉因 曝光变硬的区域的工序。在进行曝光后,利用溶剂去除上层膜 131 中 要去除的掩模和区域。当对上层膜 131 使用聚酰亚胺时,利用氢氟酸 作为腐蚀剂完成腐蚀。也可以采用干腐蚀。

表面处理工序(图 12A):表面处理工序与上述第五实施例的表面处理工序相同,因此这里不再说明。利用这种表面处理工序,可以完成表面处理,以致堤形成表面 100、下层膜 130 和上层膜 131 的亲合性的顺序变为"堤形成表面>下层堤表面>上层堤表面"。

薄膜形成工序(图 12B、12C): 薄膜形成工序是用液体薄膜材料 203 填充由下层堤 130 和上层堤 131 围成的凹陷 101 从而形成薄膜层的工序。该薄膜形成工序与上述第五实施例的工序相同,所以这里不再说明。

通过实现本实施例,如上所述,可以设定上层堤、下层堤和堤形成表面的亲合性,以便在无机材料和有机材料叠层的堤中,通过导入在氧混入氟基化合物的条件下的等离子体处理,按上层堤、下层堤和

提形成表面的顺序提高亲合性。就是说,通过控制简单的等离子体处理,可以一次结束表面处理,同时维持提本身和堤形成表面之间的高键合强度,而不经历一般亲合性控制所需要经过的多个处理。因此,可防止液体薄膜材料从堤溢出,可提高产量和降低制造成本。实际上,可获得形成均匀薄膜层和按不同的形状形成下层堤及上层堤的两个好处。

(7)第七实施例

5

10

15

20

25

第七实施例涉及显示器件,利用第五实施例所述的方法将该器件 制成实际的显示器件。

(整体结构)

该显示器件是有源矩阵型显示器件,其整体结构与图 3 所示的结构相同(由于这个原因,使用与图 3 所示的结构元件所用标号相同的标号,并不再说明)。图 13 是表示从中所抽取的一个像素的平面图,而图 14A-14C 分别是图 13 中 A-A·面、B-B·面和 C-C·面的剖面图。

该有源矩阵型显示器件 1 的整体结构与上述图 3 的结构相同。不同点如下。

各像素 7 被形成为由堤层 BANK 围成的凹陷。按下层侧绝缘膜 61 和上层侧绝缘膜 62 的叠层方式构成该堤层。在涂敷该堤层 BANK 时采用第三实施例的方案。其材料和高度等与第三实施例方案相同。有机半导体材料被用作液体薄膜材料。通过将这种材料排入由堤层 BANK 围成的区域形成有机半导体膜 43,然后加热该膜。如果该有机半导体膜 43 的厚度为 0.05μm 至 0.2μm,那么形成下层侧绝缘膜 61 和上层侧绝缘膜 62,以便它们的厚度分别变为约 0.2μm 至 1.0μm 和 1μm 至 2μm。

利用如图 7 和图 8 所示的岛状半导体膜形成第一 TFT 20 和第二

TFT 30。对于有机半导体膜 43 来说,例如使用在施加电场情况下发 光的材料,例如聚对苯亚乙烯 (polyphenylene vinylene) (PPV)。

(堤层的作用)

按上述结构,如上述实施例的方案那样,在喷墨法中填充有机半 导体材料 203 之前, 对提层 BANK 进行以氟或氟基化合物作为导入气 体的等离子体处理。由于这个原因,按像素电极 41≥下层侧绝缘膜层 61>上层侧绝缘膜层 62 的顺序形成对于有机半导体材料的亲合性。由 此,即使由堤层 BANK 围成的像素区域完全被包含有机半导体材料的 液体薄膜材料填满,有机半导体膜 43 也将按下层侧绝缘层 62 的高度 调整,可以防止有机半导体膜 43 固化成 U 形状,从而形成平面的有 机半导体膜 43。当有机半导体膜 43 的某些部分有薄膜厚度时,薄膜 发光元件 40 的驱动电流将在这里集聚,薄膜发光元件 40 的可靠性将 下降, 但可以消除该问题。

此外, 在太空施例中, 在形成像素电极 41 的区域内也形成堤层 BANK, 该堤层重叠在导电控制电路 50 的继电器电极 35 上, 在重叠 继电器电极 35 的区域不形成有机半导体膜 43。就是说,有机半导体 膜 43 仅形成在形成像素电极 41 区域的平面部分中。这也是维持有机 半导体膜 43 为确定的膜厚度的一个因素。

20

25

30

5

10

15

如果在重叠继电器电极 35 的区域没有堤层 BANK, 那么在该部 分中驱动电流将在对置电极 OP 之间流动,有机半导体膜 43 将发光。 但是, 这种光将被阻挡在继电器电极 35 和对置电极 OP 之间, 因而它 不能发射到外边, 不有利干显示。在不有助于显示部分流动的这种驱 动电流在显示器的术语中称为无效电流。因此,在该方案中,一般在 会流动该无效电流的部分形成堤层 BANK。尽管如此,还可以防止杂 散电流流入公共电源线 COM, 因此, 公共电源线 COM 的宽度可以制 作得很窄。结果,可以增加发光表面面积,可以改善该显示器的性能 参数,例如亮度和对比度。

也可以形成采用喷墨工艺分别填充各基色的有机半导体膜,因此,在未采用例如光刻工序等之类的复杂工序的情况下,就可以进行构图。

:5

利用黑色抗蚀剂也可以形成堤层 BANK。因此,该堤层 BANK 具有黑底功能,改善了对比度之类的显示器质量。更具体地说,在适合该方案的有源矩阵显示器件 1 的情况下,在透明衬底 10 的前边的像素 7 的整个表面上形成对置电极 OP,因此,由对置电极 OP 反射的光造成对比度下降。尽管如此,如果利用黑色抗蚀剂构成具有降低寄生电容功能的堤层 BANK,那么堤层 BANK 可以具有象黑底那样的功能,阻挡来自对置电极 OP 的反射光,从而可以改善对比度。

15

10

沿数据线 SIG 和扫描线 GATE 形成比有机半导体膜 41 厚的堤层 BANK,在其上形成对置电极 OP。因此,由于存在堤层 BANK,所以可以防止在数据线 SIG 上产生寄生大电容。就是说,由于将厚的堤层 BANK 也插入在数据线 SIG 和对置电极 OP 之间,所以在数据线 SIG 上产生的寄生电容极小。由于这个原因,所以可以降低驱动电路 3 和4 上的负载,并有可能实现低功率消耗工作和/或快速显示工作。

20

此外,按包括有机材料和无机材料的双层结构构成该堤层 BANK。如果试图形成仅由无机材料构成的厚堤层,那么必须通过 PECVD 方法等用无机材料形成该膜,该方法需要较长的工序时间。 与此相反,在抗蚀剂或聚酰亚胺层中容易形成比较厚的有机材料膜。 在本实施例方案中的堤层 BANK 由有机材料构成,利用它容易将上层 侧绝缘膜 62 制成厚膜。因此,可以在短时间内完成堤层的形成,从 而提高生产率。

25

此外,如果该双层结构起作用,那么有机半导体膜 41 与有机材料制成的下层侧绝缘膜接触,但它不与有机材料制成的上层侧绝缘膜



62 接触。由于这种原因,有机半导体膜 41 在由有机材料构成的上层 侧绝缘膜 62 的作用下将不变劣,所以在薄膜发光元件 40 中不降低发 光效率和可靠性。

5

根据本实施例,在透明衬底 10 的周边区域(即显示单元 11 的外部区域)上也形成堤层 BANK,因此,数据侧驱动电路 3 和扫描侧驱动电路 4 都被堤层 BANK 覆盖。在不必将对置电极从头到尾形成在所有驱动电路区域上的情况下,至少在显示单元 11 中足以形成对置电极 OP。但是,当采用掩模溅射工序形成对置电极 OP 时,匹配精度低,所以对置电极 OP 有时很远地形成在驱动电路区域上。在本实施例中,即使对置电极 OP 应该很远地形成在驱动电路区域上,堤层 BANK 也被插入在驱动电路的互连层和对置电极 OP 之间。因此,可以防止在驱动电路 3 和 4 上出现寄生电容,从而降低这些驱动电路 3 和 4 上的负载,并有可能实现低功率消耗工作和/或快速显示工作。

15

20

25

30

10

(显示器件的操作)

在如上述那样构成的有源矩阵型显示器件 1 中,当由扫描信号选择第一 TFT 20 并导通时,来自数据线 SIG 的图象信号就通过第一 TFT 20 施加给第二 TFT 30 的栅极 31。同时,图象信号通过第一 TFT 20 被写入保持电容器 CAP。结果,当第二 TFT 30 导通时,电压分别施加在作为负电极和正电极的对置电极 OP 和像素电极 41 上,因此,在施加的电压超过阈值电压的区域中,流向有机半导体膜 43 的电流(驱动电流)将迅速增加。因此,作为电子发光器件或 LED 器件的发光元件 40 发光。由对置电极 OP 反射来自发光元件 40 的光,穿过透明的像素电极 41 和透明衬底 10 发射。产生这种光发射的驱动电流流过由对置电极 OP、有机半导体膜 43、像素电极 41、第二 TFT 30 和公共电源线 COM 构成的电流通路,并在第二 TFT 30 截止时停止流动。但是,由于第二 TFT 30 的栅极保持与保持电容器 CAP 的像素信号对应的电位,所以即使当第一 TFT 20 截止时,第二 TFT 30 仍保持导通状态。因此,驱动电流将继续流向发光元件 40,该像素将保持发光状态。

该状态被继续维持, 直至新的图象数据被写入保持电容器 CAP 和第二 TFT 30 截止。

(显示器件的制造方法)

5

10

15

20

25

30

下面,参照图 15A-15C 至图 20A-20C 说明制造上述结构的有源 矩阵型显示器件的方法。该制造方法采用第五实施例的显示器件的制 造方法。

半导体层形成工序(图 15A-15C): 首先,按照需要,在透明的 衬底 10 上,利用 TEOS (硅烷) 或氧气等作为原材料气体,按照等离子体 CVD 方法,在形成其厚度约为 2000 至 5000 埃的由氧化硅膜组成的上层保护膜(未示出)后,在上层保护膜的背面上,按照等离子体 CVD 方法形成其厚度约为 300 至 700 埃的由非晶态硅膜组成的半导体膜。接着,使非晶态硅膜组成的半导体膜经受例如激光退火或固相生长工序的结晶化工序,从而将半导体膜结晶化为多晶硅膜。接着,对半导体膜构图,形成岛状半导体膜,在其表面上,利用 TEOS (硅烷)或氧气等作为原材料气体,按照等离子体 CVD 方法,形成其厚度约为 600 至 1500 埃的由氧化硅膜或氮化硅膜组成的栅绝缘膜 37。接着,通过溅射工序,在形成例如由铝、钽、银、钛或钨的金属膜组成的导电膜后,进行构图,以形成栅极 21 和 31 以及栅极 31 的延伸部分 36。在该工序中还形成扫描线 GATE。

在这种条件下,注入高浓度的磷离子,以形成与栅极 21 和 31 自 匹配的源·漏区。其未导入杂质的部分变为沟道区。接着,在形成第一层间绝缘膜 51 后,形成接触孔,并形成数据线 SIG、漏电极 22、公 共电源线 COM、公共电源线 COM 的延伸部分 39 和继电器电极 35。结果,形成第一 TFT 20、第二 TFT 30 和保持电容器 CAP。

接着,形成第二层间绝缘膜 52,在该层间绝缘膜中与继电器电极 35 对应的部分上形成接触孔。接着,在第二层间绝缘膜 52 的整个

表面上形成 ITO 膜后,进行构图,形成像素电极 41,对于各像素 7来说,通过接触孔与第二 TFT 30 中的源-漏区电连接。

下层侧绝缘膜形成工序(图 16A-16C):接着,在第二层间绝缘膜 52 的前表面上,按 PECVD 方法等形成由无机材料组成的膜(形成下层侧绝缘膜 61 的无机膜)。该膜由无机材料构成,达到在上述实施例方案中期望的厚度。按大于有机半导体膜 41 的厚度来形成该膜。例如,如果按厚度 0.05μm 至 0.2μm 形成有机半导体膜 41,那么按约 0.2μm 至 1.0μm 的厚度形成无机材料膜。

10

15

5

上层侧绝缘膜形成工序(图 17A-17C): 然后沿扫描线 GATE 和数据线 SIG 形成抗蚀剂 (上层侧绝缘膜 62)。 该上层侧绝缘膜 62 由前面所述实施例方案的有机材料构成。上层侧绝缘膜 62 的厚度形成这样的高度,即使当像素区域被液体薄膜材料填充时,该高度可以成为使液体薄膜材料不溢出到邻近的像素区域的壁垒。例如,如果按厚度 0.05μm 至 0.2μm 形成有机半导体膜 41, 那么按 1μm 至 2μm 的高度形成上层侧绝缘膜 62。

20

去除工序(图 18A-18C):接着,对上层侧绝缘膜 62 进行掩模, 并构图由无机材料组成的层。结果,沿扫描线 GATE 和数据线 SIG 保 留由无机材料组成的膜,形成下层侧绝缘膜 61。因此,按下层侧绝缘 膜 61 和上层侧绝缘膜 62 组成的双层结构形成堤层 BANK。同时,沿 数据线 SIG 保留的抗蚀剂部分被保留得较宽,以覆盖公共电源线 COM。结果,由堤层 BANK 围成将要形成发光元件 40 的有机半导体 膜 43 的区域。

25

30

表面处理工序(图 19A-19C):接着,利用氟实施等离子体工序,使像素电极 41 的表面有对液体薄膜材料的亲合性,(或当液体薄膜含水时为亲水性),使上层侧绝缘膜 62 有对液体薄膜材料的非亲合性,将介于它们之间的亲合性提供给下层侧绝缘膜 61。使用的具体方法与

第四和第五实施例的方法相同。

5

10

15

20

25

211

30

因此,这样进行表面处理,使下层侧绝缘膜 61 (无机材料)和 上层侧绝缘膜 62 (有机材料)中的亲合性的顺序变为"像素电极表面 >下层侧络缘膜层表面>上层侧络缘膜层表面"。

有机半导体膜形成工序(图 20A-20C):一旦完成上述表面处理, 就在由堤层 BANK 按矩阵形式划分的区域中按照喷墨处理形成与 R、 G 和 B 对应的有机半导体膜 43。在该操作中,构成有机半导体膜 43 的液体材料(前体/排放液体)的液体薄膜材料 203 从喷墨记录头 202 排放在堤层 BANK 内部的区域上。在 100℃至 150℃温度下实施加热 处理,以蒸发液体薄膜材料中的溶剂成分,并在堤层 BANK 内部区域 上可靠地形成有机半导体膜 43。这些堤层 BANK 如上述那样进行表 面处理,从而具有防水性。对于有机半导体膜 43 的液体薄膜材料来 说,它是有机半导体膜 43 的前体,另一方面,可使用亲水性溶剂, 因此,被有机半导体膜 43 覆盖的区域被堤层 BANK 明确地限定,没 有流入邻近的像素 7。此外,即使当液体薄膜材料的溶剂成分被加热 处理蒸发使液体薄膜材料的体积减小时,由于堤层 BANK 的侧壁是防 水性的, 所以液体薄膜材料将不粘附在侧壁上, 液体薄膜材料和侧壁 之间的接触表面将移动到像素电极 41 和有更强亲水性的无机材料区 域上。因此,在热处理后形成的有机半导体膜 43 中,在不使周边变 厚的情况下,使像素电极上保持均匀厚度。此外,在形成多层结构元 件的情况下,仅需要重复按照喷墨法的液体薄膜材料散布处理和干燥 各层。这应该是这样的情况,例如对于有机半导体层,按叠层方式形 成发光膜、空穴注入层和电子注入层。

此外,在上述工序中,也可以按照喷墨方法形成空穴载流子层。 从该材料中将产生空穴载流子层的液体薄膜材料可以散开在由例如厚 度为 3μm 至 4μm 左右的堤层围成的像素区域上。当该液体薄膜材料 被热处理时,可以形成厚度为 0.05μm 至 0.1μm 左右空穴载流子层。



一旦形成该空穴载流子层,就将有机半导体材料按另一喷墨工艺填充 至同样的厚度。

在形成有机半导体层 43 之后, 就在透明衬底 10 的大致整个表面上形成对置电极 OP, 从而完成有源矩阵型显示器件 1 (参见图 14A-14C)。

通过采用上述制造方法,利用喷墨工艺,在规定的区域中可以形成对应于R、G和B的各有机半导体膜43,因此,可以用高生产率制造彩色有源矩阵型显示器件1。此外,可以用均匀厚度形成有机半导体膜,因此,不会出现亮度不规则。再有,由于有机反射层膜的厚度是均匀的,所以驱动电流将不汇聚在薄膜发光元件40的一个部分上,因此,可以防止薄膜发光元件40的可靠性降低。

此外,尽管在图 13 所示的数据侧驱动电路 3 和扫描侧驱动电路 4 中形成 TFT ,但通过在整个或局部的像素 7 中进行形成 TFT 的工序,就可完成它。由于此原因,构成驱动电路的 TFT 将象像素 7 的 TFT 那样形成在相同层之间。此外,第一 TFT 20 和第二 TFT 30 可以都为 N 型或都为 P 型,也可以一个为 N 型,而另一个为 P 型。但是,在任何一个这种组合的情况下,都可以通过公知的工艺方法形成 TFT,因此这里不再说明。

(其它变形例)

5

10

15

20

25

30

本发明不限于第四至第七实施例,在不脱离基本发明范围的情况 下,可以用于各种改进。

例如,第七实施例是将本发明用于显示器件的应用,但也可以用于图 21 所示的滤色器。在这种情况下,由玻璃或石英组成的透明衬底 300 用作堤形成表面,黑色材料例如树脂构成的分隔构件 301 用作堤,而着色树脂 302 用作液体薄膜材料。分隔构件 301 可以作为黑底,

其中,该部件采用黑色颜料或染料、或氧化铬或铬金属膜等。在透明的衬底 300 上形成分隔构件 301 后,使用喷墨法用着色树脂 302 填充由分隔构件 301 围成的凹陷 303。只要制造方法使被隔壁形状部件围成的凹陷被流体填充,该流体可以是任何流体,那么本发明还可以用于其它应用中。

5

10

15

20

25

30

此外,表面处理不限于等离子体处理,如图 9 所示,在某些表面 处理条件下,只要同时可以形成不同的亲合性,就可以采用任何表面 处理方法。这是因为本发明的主要构思在于,在一个表面处理中可以 同时设定多个亲合性。因此,设定亲合性的材料不限于无机材料和有 机材料,只要在这些特定材料之间具有图 9 所示的亲合性特性,本发明就可以在任何特定材料之间采用表面处理。

根据以上说明,按照第四至第七实施例和其变形例,在确定的条件下实施等离子体处理,在不使用许多工序步骤来进行亲合性控制的情况下,就可以明确地控制堤与堤形成表面之间的亲合性,同时维持堤形成表面与堤本身的高键合强度。因此,可以提高产出率和降低制造成本。

此外,按照本发明的显示器件,通过在确定条件下实施等离子体 处理,确切地设定提和堤形成表面的亲合性,因此,可以提供具有均 匀厚度薄膜的显示器件,其中可以防止液体薄膜材料溢出堤。因此, 可以制成在亮度或颜色方面没有不规则的图象显示器,从而提高这些 显示器件的可靠性。

此外,如果按喷墨法进行液体薄膜材料的填充,那么根据颜色差别,可以有选择地展开薄膜层,从而获得用比光刻方法少的工序步骤 实现构图的好处。

下面,参照附图说明本发明的第八至第十一实施例。

(8)第八实施例

下面,参照附图说明本发明该实施例的第一方面的表面改质方法。

5

在图 22 中,表示在相继导入采用氧等离子体和 CF₄ 等离子体的 等离子体处理的情况下,在聚酰亚胺表面上和在水基油墨(具有 30mN/m)的表面张力)上接触角的变化。对于这里的测量来说,对 在其上进行上述等离子体处理并在整个表面上形成聚酰亚胺和 ITO 的 表面,测量其对于下述油墨的接触角。

10

通过将甲醇、甘油和乙氧基乙醇添加在空穴注入材料的水分散体 (在聚乙烯二氧噻吩中添加聚苯乙烯磺酸)中,制成用于在其上形成 聚酰亚胺和 ITO 的衬底的油墨。

15

在氧气流量为 500SCCM、功率为 1.0W/cm² 和压力为 1torr 的条件下导入氧等离子体并进行处理,同时在 CH₄ 气流量为 900SCCM、功率为 1.0W/cm² 和压力为 1torr 的条件下导入 CF₄ 等离子体并进行处理。

20

在未处理阶段中,ITO 表面和聚酰亚胺表面实际上具有水排斥性,但两者在氧等离子体处理中都被制成亲水性。已知在 CH4 等离子体处理中,ITO 表面的亲水性特性被保持,而聚酰亚胺表面将制成为有水排斥性。当对玻璃衬底进行同样的处理时,在 CF4 等离子体处理后,玻璃衬底具有 20 至 30 度的接触角。

25

利用例如二甲苯等表面张力低的有机溶剂系统,当进行同样的连 续等离子体处理时,TIO表面具有 10 度左右的接触角,而聚酰亚胺表面具有 50 度左右的接触角。 对进行上述等离子体处理的聚酰亚胺表面进行 ESCA 分析。其结 里如表 2 所示。

表 2

	C (%)	N (%)	0 (%)	F (%)
未处理	72.7	9.8	17.6	0
O ₂ 等离子体	63.6	9.5	27	0
CF₄等离子体	33.3	3.1	6.8	51.8

由表 2 可知,氧等离子体处理导致氧原子增加,而 CF₄ 等离子体 处理导致氯原子数量和氯化作用的急剧增加。键合模式可表示为在氧 等离子体处理中最初形成-COOH 和-COH, 通过 CF₄ 等离子体处理产 生浆四氯乙烯化(Teflonization)(-CF₂-)。

5

10

15

20

25

上述等离子体处理产生的聚四氯乙烯化还被证实为使用了丙烯酸 骨架组成的负性树脂的情况。因此,在改进通过光刻可形成图形的有 机物质的表面方面,这些处理很有效。

在进行连续的等离子体处理的情况下,即在常压、功率为 300W 和电极-衬底距离为 1 mm 下进行等离子体处理,在氧气流量为 80 ccm、氦气流量为 10 升/分钟和输送速度为 10 毫米/秒的氧气等离子体处理条件下进行等离子体处理,和在 CF_4 气流量为 100 ccm、氦气流量为 10 升/分钟和输送速度为 5 毫米/秒的 CF_4 等离子体处理条件下进行等离子体处理,可以获得同样的效果。由于可以节省在处理室中产生真空所需要的时间和可以更简单地获得同样的表面改质,所以使用常压等离子体很有效。

当进行氟基气体等离子体处理时,尽管在上述情况下使用 CF₄,但并不受其限制,可以使用例如 NF,和 SF₄等其它氟基气体。

不仅通过工序时间可以控制浸润度(表面能量),而且通过例如 气流量、功率和电极-衬底距离等来控制浸润度。

因此,可以利用相同的连续的氧-CF₄ 等离子体处理进行表面改质,以便在无机物质表面上产生液体亲合性和在有机物质表面上产生液体排斥性。

(9)第九实施例

5

10

15

20

25

30

下面, 参照附图说明本发明第九实施例的由有机半导体膜组成的 有机 BL 元件的薄膜形成方法和制造方法。

图 23A-23E 是表示制造有机 EL 元件方法的工序剖面图。

在图 23A 所示的工序中,在 ITO 衬底 301 上通过光刻形成由聚 酰亚胺构成的堤 302。图形可以是条状图形或在其中去除圆形状的图 形。形成堤的材料不限于聚酰亚胺,可以使用通过光刻可构图的任何 有机材料。

在图 23B 所示的工序中,在氧气流量为 500SCCM、功率为 1.0W/cm² 和压力为 1torr 条件的情况下,进行一分钟的氧等离子体处理。在功率为 300W、电极衬底-距离为 1mm、氧气流量为 80ccm、氦气流量为 100 升/分钟和输送速度为 10 毫米/秒的情况下,也可以进行常压等离子体处理。在氧等离子体处理中,形成亲水性 ITO 表面 3 和活化的(制成亲水性的)聚酰亚胺层 304。氧等离子体处理对灰化在 ITO上的聚酰亚胺剩余物有效力。

随后,在图 23C 所示的工序中,在 CF_4 气流量为 900SCCM、功率为 $1.0W/cm^2$ 和压力为 1torr条件的情况下,导入 CF_4 等离子体进行 30 分钟的处理。在电极-衬底距离为 1mm、 CF_4 气流量为 100ccm、氦气流量为 10升/分钟和输送速度为 5 毫米/秒的情况下,也可以进行常

压等离子体处理。聚酰亚胺表面可以改进成经聚四氟乙烯处理的液体排斥性表面 305,同时维持亲水性的 ITO 表面 303。

当衬底表面上的污染达到中等程度时,通过在 CF₄ 气流量为 900SCCM、功率为 1.0W/cm² 和压力为 1torr 条件的情况下进行 30 至 60 分钟的 CF₄ 等离子体处理,在不导入氧等离子体处理的情况下,可以 获得同样的效果。

在图 23D 所示的工序中,通过旋涂形成空穴注入层 306。通过调整空穴注入层材料液体的表面张力,空穴注入层材料可以仅构图在 ITO 像素的内部。使用的旋涂溶液是聚乙烯二氧噻吩的水分散体和用乙氧基乙醇和甲醇稀释的聚苯乙烯磺酸(共计 75%),并将表面张力调整为 30dyne/cm。对于空穴注入层材料液体来说,经等离子体处理的 ITO 表面具有 10 度或更小的接触角,以使其被均匀地涂敷。此外,在等离子体处理的聚酰亚胺表面上,具有 60 度或更大的接触角,因此不会涂敷堤,也不产生串扰。通过喷墨法,空穴注入层材料油墨也可以象构图薄膜那样形成在 ITO 像素内部。喷墨法的工艺可以充分节省材料。

在图 23E 中,通过从喷墨头 310 将红色发光层材料油墨 307、绿色发光层材料油墨 308 和蓝色发光层材料油墨 309 排放在各自规定的像素中,按 R、G 和 B(红、绿、蓝)三种颜色形成发光层。通过用DMF、甘油和二甘醇的混合液体稀释 PPV 前体液体,制成绿色发光层材料用的油墨。通过将按相对于 PPV 达到 1.5wt%的红色颜料若丹明 101 添加在由 PPV 制成的绿色油墨中,制成红色发光层材料用的油墨。蓝色发光层材料用的油墨是通过在二甲苯中溶解聚二辛基硫化氯制成的油墨。在经等离子体处理的聚酰亚胺表面上发光材料层油墨307、308 和 309 的接触角为 60 度或更大,因此,可在没有混色的情况下进行精细的构图。当形成单色的有机 EL 元件时,可以通过旋涂形成发光层。

通过采用上述等离子体处理,也可以使用这样的衬底,即在该衬底上,用下层的玻璃层按两层形成堤,以致空穴注入层材料液体或发光层油墨的接触角在 20 至 30 度范围内。这可以避免在堤裙围处短路的危险。

(10)第十实施例

5

10

15

20

25

下面,参照附图说明本发明第十实施例的由着色薄膜组成的滤色器的薄膜形成方法和制造方法。

图 24A-24D 表示滤色器制造方法的工序剖面图。

在图 24A 所示的工序中,在玻璃衬底 311 上通过光刻形成树脂 BM (黑底)。图形可以是条状图形或在其上去除圆形状的图形。

在图 24B 所示的工序中,在氧气流量为 500SCCM、功率为 1.0W/cm² 和压力为 1torr 条件的情况下,导入 1 分钟的氧等离子体进行处理。在电极-衬底距离为 1mm、氧气流量为 80ccm、氦气流量为 100 升/分钟和输送速度为 10 毫米/秒的情况下,也可以进行大气压等离子体处理。在氧等离子体处理中,形成亲水性的玻璃表面 13 和活化的 树脂 BM 层 314 (制成亲水性的)。氧等离子体处理对在玻璃上的树脂剩余物进行灰化时是有效的。

随后,在图 24C 所示的工序中,在 CF₄气流量为 900SCCM、功率为 1.0W/cm² 和压力为 1torr 条件的情况下,导入 CF₄ 等离子体进行 30 分钟的处理。在电极-村底距离为 1mm、CF₄气流量为 100ccm、氦气流量为 10 升/分钟和输送速度为 5 毫米/秒的情况下,也可以进行常压等离子体处理。树脂 BM 表面可以改进成经聚四氟乙烯处理的油墨排斥性表面 315,同时维持亲水性玻璃表面 313。

当衬底表面上的污染达到中等程度时,通过在 CF₄ 气流量为 900SCCM、功率为 1.0W/cm² 和压力为 1torr 条件的情况下进行 30 至 60 分钟的 CF₄ 等离子体处理,可以获得同样的效果。

在图 24D 所示的工序中,通过从喷墨头 319 将红色光发射颜料油墨 316、绿色光发射颜料油墨 317 和蓝色光发射颜料油墨 318 排放在各自规定的像素中,按 R、G 和 B 颜色形成滤色层。在经等离子体处理的树脂 BM 表面上颜料油墨 317、318 和 319 的接触角为 60 度或更大,因此,可以在没有混色的情况下进行精细的构图。

通过采用上述等离子体处理,也可以使用这样的衬底,在该衬底上,用颜料油墨的接触角在 20 至 50 度范围内的下层材料按两层形成堤。这可以避免颜色损失和薄膜厚度不规则的危险。

(11)第十一实施例

5

10

15

20

25

30

下面,参照附图说明本发明第十一实施例的表面改质方法和薄膜 形成方法。

图 25A-25D 表示用无机物质和有机物质将堤形成为两层的好处。

在图 25A 所示的工序中,在 ITO 衬底 20 上通过光刻形成包括玻璃下层 321 和聚酰亚胺上层 322 的叠层堤。

在图 25B 所示的工序中,顺序进行在第八至第十实施例中说明的 氧等离子体处理和氟等离子体处理。将 ITO 衬底层和下层堤玻璃表面 制成亲水性的,而将上层堤的聚酰亚胺制成液体排斥性的。

在图 25C 所示的工序中,通过从喷墨头 326 中排出薄膜材料油墨 A327 和薄膜材料油墨 B328,将有不同特性的液体薄膜材料涂敷在相 邻的凹陷中。在经等离子体处理后,表示薄膜材料的接触角在 ITO 表

面 323 上为 20 度或更小,在下层堤表面 324 上为 30 至 40 度,而在上层堤聚酰亚胺表面 325 上为 90 度。

在烘焙后,如图 25D 所示,得到薄膜 A329 和 B330。经等离子体处理的聚酰亚胺表面 325 具有强油墨排斥性,因此在由聚酰亚胺形成的堤边缘的周边周围,有时未形成平展的膜。但是,ITO 表面 323 和玻璃表面 324 都具有油墨亲合性,因此薄膜还形成在由玻璃构成的下堤边缘周边的周围,并在 ITO 表面上形成平坦的膜。在有机薄膜插入 ITO 和电极之间的这种结构的元件情况下,如在有机 EL 元件中那样,由于在 ITO 上未形成薄膜,所以可以防止出现短路。此外,在滤色器的制造中,在防止因薄膜厚度不规则造成的颜色不规则方面,这种方法很有效。

5

10

15

20

如上所述,按照第八至第十一实施例,对在同一衬底上有由有机 物质构成的堤的衬底进行氧气等离子体处理后,对该衬底立即进行氟 基气体等离子体处理,从而使堤具有半永久的液体排斥性,同时维持 衬底表面的液体亲合性。

此外,利用上述方法,在同一衬底上,用简单的方法,可以形成 其中可控制表面能量的构图,因此,不仅可使用例如旋涂之类的普通 涂敷方法,而且还可使用基于喷墨法的涂敷方法,利用液体薄膜材料 形成精细构图的薄膜。这样一来,可以制造没有混色、颜色不规则或 交扰且制造简单、成本低的滤色器和全色有机 EL 器件。

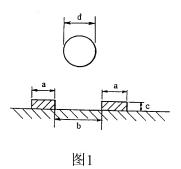




图2A

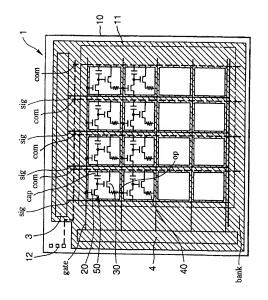


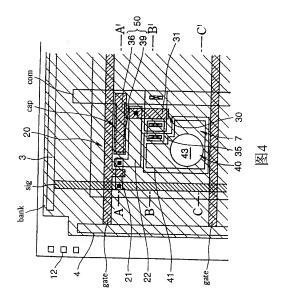
图2B

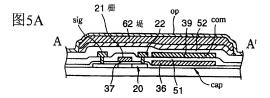


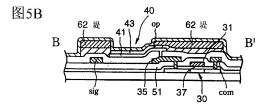
图2C

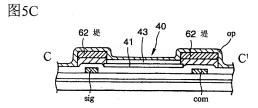






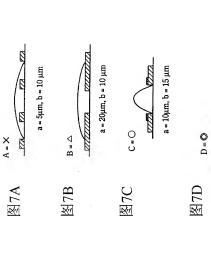




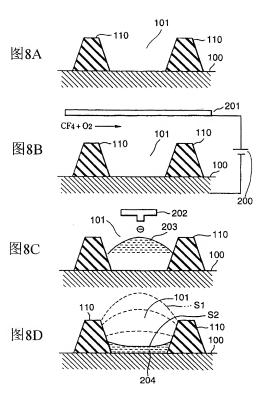


302 303 301

图6



a = 10µm, b = 50 µm E = X**图7E**



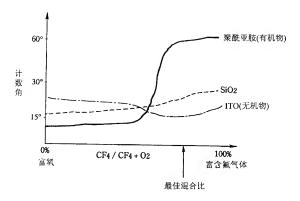


图9

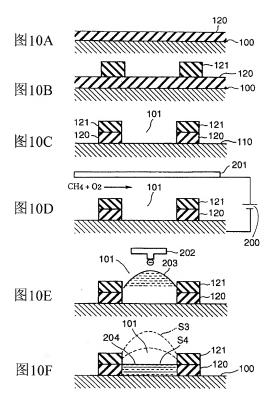
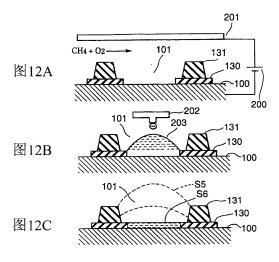
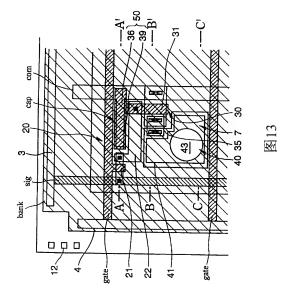
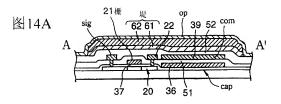
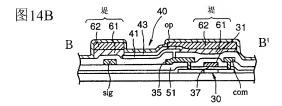


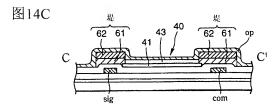
图11A 图11B -130 --100 图11C ... 图11D -135 131 图11E 101 图11F

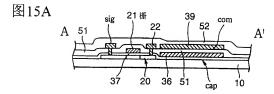


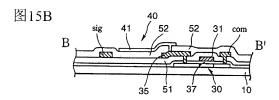


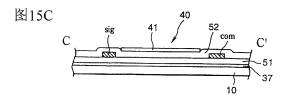


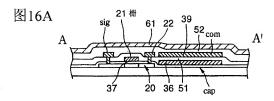


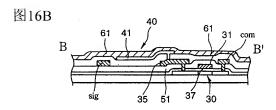




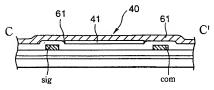














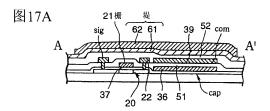


图17B

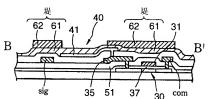
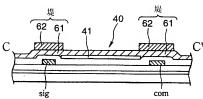
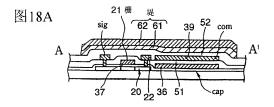
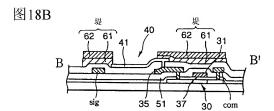
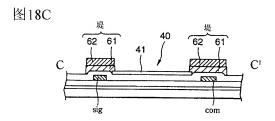


图17C









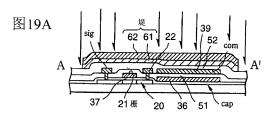


图19B

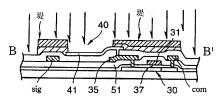
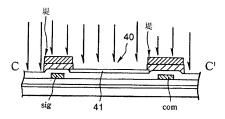
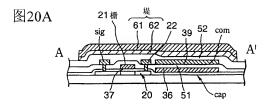
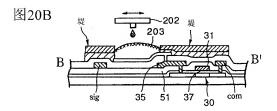
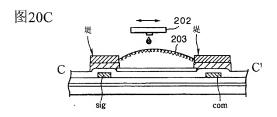


图19C









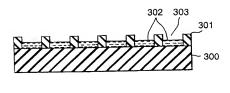
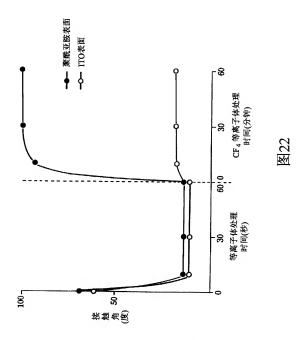


图21



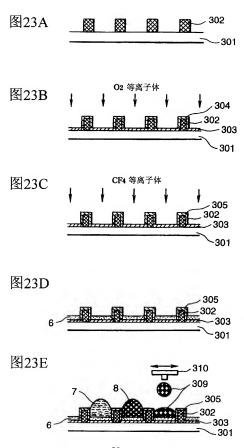


图24A

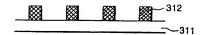


图24B

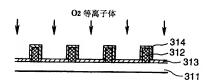


图24C

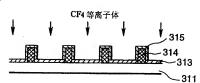


图24D

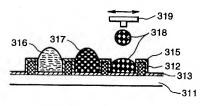


图25A



图25B

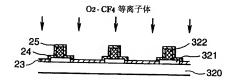


图25C

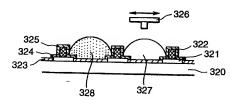


图25D

